

**Kupplungsreaktionen zwischen Heterokumulenen
und ungesättigten Substraten an Nickel(0)**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

KLAUS SUMMERMANN

aus Unna

1984



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41546407_0005

**Kupplungsreaktionen zwischen Heterokumulenen
und ungesättigten Substraten an Nickel(0)**

DISSERTATION

zur Erlangung des Grades eines Doktors der Naturwissenschaften
der Abteilung für Chemie an der Ruhr-Universität Bochum

vorgelegt von Diplom-Chemiker

KLAUS SUMMERMAN

aus Unna

1984

Referent: Prof. Dr. G. Wilke

Korreferent: Prof. Dr. G. Snatzke

Tag der mündlichen Prüfung: 20.12.1984

Die vorliegende Arbeit entstand auf Anregung und
unter der Leitung von
Herrn Prof. Dr. H. Hoberg
im Max-Planck-Institut für Kohlenforschung,
Mülheim a.d. Ruhr.

Dem Direktor des Institutes,
Herrn Prof. Dr. G. Wilke,
danke ich für die großzügige Förderung meiner Arbeit.

Herrn Prof. Dr. H. Hoberg
danke ich herzlich für die Einführung in das Arbeitsgebiet,
für wertvolle Diskussionen und seine freundliche Unterstützung.

Der Max-Planck-Gesellschaft zur Förderung der Wissenschaften danke
ich für die Gewährung eines Promotionsstipendiums.

Für die Durchführung der Röntgenstrukturanalyse und
für die Vermessung und die wertvollen Hinweise
bei der Interpretation der Spektren und Analysen

danke ich den Herren

Dr. R. Benn, Dr. D. Henneberg,
Prof. Dr. C. Krüger, Dr. R. Mynott,
Dr. G. Schomburg, Dr. K. Seevogel
und ihren Mitarbeitern.

Die vorliegende Textform wurde mit Hilfe des Programms "Adjust"
(Autoren: Dr. E. Ziegler und H. D. Schmitz) auf einer
VAX 11/780-Rechenanlage erstellt.

Für die tatkräftige Unterstützung bei der Durchführung der
Experimente danke ich Frau M. Behrens recht herzlich.

Allen Institutsangehörigen,
die zum Gelingen meiner Arbeit beigetragen haben
danke ich herzlichst.

Inhaltsverzeichnis

A	Allgemeiner Teil	1
1	Einleitung	1
2	Aufgabenstellung	5
3	Kupplungsreaktionen von CO_2 am Lig-Ni^{O} -System	6
3.1	mit Benzaldehyd	6
3.2	mit Iminen	8
3.3	Reaktionen der aus CO_2 und Iminen an Ni^{O} hergestellten Oxazanickelacyclopentanone	12
3.3.1	Oxidation der Oxazanickelacyclopentanone	13
3.3.2	Zum Mechanismus der Oxidation	16
4	Reaktionen mit Isocyanaten	19
4.1	Reaktionsverhalten der Isocyanate	19
4.2	Reaktionen von Isocyanaten an Übergangsmetallen	20
5	Kupplungsreaktionen von Isocyanaten am Lig-Ni^{O} -System	24
5.1	mit Iminen	24
5.1.1	Variation des Isocyanats	27
5.1.2	Variation des Imins	29
5.2	mit Azobenzol	30
5.3	mit Aldehyden	32
5.3.1	mit Benzaldehyd	32
5.3.2	Variation des Aldehyds	35
5.3.3	Zum Kupplungsmechanismus	37
5.3.4	Thermisches Verhalten der Oxazanickelacyclopentanone	37
5.4	mit 1,2-Dienen	46
5.4.1	Reaktionsverhalten der 1,2-Diene	46
5.4.2	mit Allen	48
5.4.3	mit 3-Methyl-1,2-butadien	50

5.4.4	mit 1,2-Butadien	53
5.4.5	Reaktionen des Azanickelacyclopentanons <u>62a</u>	58
5.5	mit Alkenen	63
5.5.1	mit Ethylen	63
5.5.2	mit Propen	66
5.5.3	Zum Kupplungsmechanismus	70
5.5.4	Reaktion der Azanickelacyclopentanone mit Ethylen	71
5.5.5	Cooligomerisation von Ethylen mit Phenylisocyanat	75
5.5.6	Zum Bildungsmechanismus der Amide aus Phenylisocyanat mit Ethylen an Ni^0	78
6	Zusammenfassung	84
B	Experimenteller Teil	88
1	Herstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen	88
2	Analysenverfahren	90
3	Umsetzungen mit Kohlendioxid	92
3.1.1	von $(TMEDA)Ni-\eta^2-(C_6H_5CHO)$ (<u>7</u>) mit CO_2 zu <u>8</u>	92
3.1.2	Einstufige Herstellung von <u>8</u>	92
3.1.3	Hydrolyse von <u>8</u>	93
3.2	Kupplung von Iminen mit CO_2 am $Lig-Ni^0$	93
3.2.1	von $(TMEDA)Ni-\eta^2-(C_6H_5CH=NC_6H_5)$ (<u>13a</u>) mit CO_2 zu <u>14a</u>	93
3.2.2	Hydrolyse von <u>14a</u>	94
3.2.3	Einstufige Herstellung von <u>14a</u>	94
3.2.4	Umsetzung von $(bipy)Ni-\eta^2-(C_6H_5CH=NC_6H_5)$ (<u>13b</u>) zu <u>14b</u>	94
3.2.5	Einstufige Herstellung von <u>14b</u>	95
3.2.6	von <u>14c</u>	95
3.2.7	von <u>14d</u>	96
3.2.8	von <u>14e</u>	96
3.2.9	von <u>14f</u>	97

3.2.10	von <u>14g</u>	97
3.2.11	von <u>14h</u>	98
3.3	Oxidation von <u>14</u> mit O ₂	98
3.3.1	von <u>14a</u> in THF	98
3.3.2	von <u>14b</u> in Benzol	99
3.3.3	von <u>14c</u> in i-Propanol	99
3.3.4	von <u>14d</u> in THF	99
3.3.5	von <u>14f</u> in THF	100
3.3.6	von <u>13a</u> in THF	100
3.3.7	von <u>14c</u> in Diethylether	101
3.3.8	Bestimmung des aktiven Sauerstoffs bei -78°C	101
3.3.9	bei RT	101
4	Herstellung der Diazanickelacyclopentanone vom Typ <u>37</u>	102
4.1	von <u>37b</u> durch Umsetzung von <u>13a</u> mit <u>24b</u>	102
4.2	Hydrolyse von <u>37b</u>	102
4.3	Umsetzung von <u>37b</u> mit CH ₃ I zu <u>42</u>	103
4.4	von <u>37b</u> mit CH ₂ Br ₂ zu <u>43</u>	103
4.5	Einstufige Synthese von <u>37b</u>	104
5	Kupplung von Azobenzol mit Isocyanaten	106
5.1	mit Phenylisocyanat (<u>24a</u>) zu <u>45a</u>	106
5.2	mit p-Tolylisocyanat (<u>24h</u>) zu <u>45b</u>	107
5.3	Hydrolyse von <u>45a</u>	107
5.4	von <u>45b</u>	108
6	Kupplung von Aldehyden mit Isocyanaten	108
6.1	(TMEDA)Ni-η ² -(C ₆ H ₅ CHO) (<u>7</u>) mit <u>24a</u>	108
6.2	Hydrolyse von <u>47b</u>	108
6.3	Umsetzung von <u>47a</u> mit Methyljodid (<u>18</u>)	109
6.4	von <u>47a</u> mit CO zu <u>50a</u>	110
6.5	Einstufige Herstellung von <u>47a</u>	110

6.6	Thermolyse von <u>47a</u>	113
6.7	Umsetzung von Zimtaldehyd (<u>10d</u>) mit <u>24a</u> am Lig-Ni^0	113
6.8	Katalytische Herstellung von N-Benzylidenanilin (<u>12a</u>)	113
6.9	<u>47f</u> als Katalysator	114
7	Umsetzungen mit 1,2-Dienen	114
7.1	Herstellung des Azanickelacyclopentanons <u>62a</u>	114
7.2	Hydrolyse von <u>62a</u>	116
7.3	Umsetzung von <u>62a</u> mit CO zu <u>71</u>	116
7.4	Herstellung von <u>70</u> aus <u>62a</u> mit Methyljodid	116
7.5	Versuch 2 (Tabelle 9, S. 57)	117
7.6	Herstellung von <u>72</u> aus <u>62a</u>	119
7.7	von <u>78</u> aus <u>62b</u>	119
8	Reaktionen von Alkenen mit Isocyanaten am Lig-Ni^0	120
8.1	Herstellung des Azanickelacyclopentanons <u>82a</u>	120
8.2	Hydrolyse von <u>82a</u>	120
8.3	Herstellung von <u>82c</u>	121
8.3.1	Durch Umsetzung von Lig-Ni^0 mit <u>24a</u> und Ethylen	121
8.3.2	von $(\text{TPP})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (<u>90</u>) mit <u>24a</u>	121
8.3.3	von $(\text{TPP})_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO})$ (<u>31</u>) mit Ethylen	121
8.4	Herstellung von <u>86</u>	122
8.5	Umsetzung von <u>82c</u> mit CO	122
8.6	Hydrolyse von <u>87</u> vor und nach dem Erwärmen unter Propen	122
8.7	Umsetzung von <u>87</u> mit CO	123
8.8	von <u>82a</u> mit Ethylen	125
8.9	von <u>24a</u> mit Ethylen am Lig-Ni^0 -Katalysator	125
8.10	Herstellung von <u>100</u>	125
8.11	Hydrolyse von <u>100</u>	126
8.12	Thermolyse von <u>100</u>	126
C	Literatur	127

Abkürzungsverzeichnis

Abb.	Abbildung
Ausb.	Ausbeute
ber.	berechnet
bipy	2,2'-Bipyridin
Bu	Butyl
c	cyclo
CDT	1,5,9-trans,trans,trans-Cyclododecatrien
COD	1,5-cis,cis-Cyclooctadien
Cy	Cyclohexyl
δ	chemische Verschiebung
d	Tage
d	Dublett
DABCO	1,4-Diaza-bicyclo[2.2.2]octan
DC	Dünnschichtchromatographie
dppe	1,2-Bis(diphenylphosphino)ethan
Et	Ethyl
FID	Flammenionisationsdetektor
Fp.	Fließpunkt
GC	Gaschromatographie
gef.	gefunden
Gl.	Gleichung, Gleichungssystem
h	Stunden
HV	Hochvakuum (ca. 10^{-7} bar)
IR	Infrarot
Kap.	Kapitel
Kat.	Katalysator
konz.	konzentriert
Lig	Ligand
Lit.	Literatur
LM	Lösungsmittel
m	Multiplett
M^+	Molekülion
magn.	magnetisch
Me	Methyl
MS	Massenspektrum

MSA	Maleinsäureanhydrid
N	normal
NMR	Kernmagnetische Resonanz
ÖV	Ölpumpenvakuum (ca. 10^{-5} bar)
Ox.	Oxidation
p-Tol	para-Tolyl
Ph	Phenyl
ppm	parts per million
q	Quartett
R	aliphatischer oder aromatischer Rest
RT	Raumtemperatur (ca. 20°C)
S.	Seite
Schmp.	Schmelzpunkt
t	Triplett
Temp., T	Temperatur
tert	tertiär
TCP	Tricyclohexylphosphan
THF	Tetrahydrofuran
TMEDA	N,N,N',N'-Tetramethylethylendiamin
TPP	Triphenylphosphan
ν	Wellenzahl
verd.	verdünnt
X	Halogen
Zers.	Zersetzung

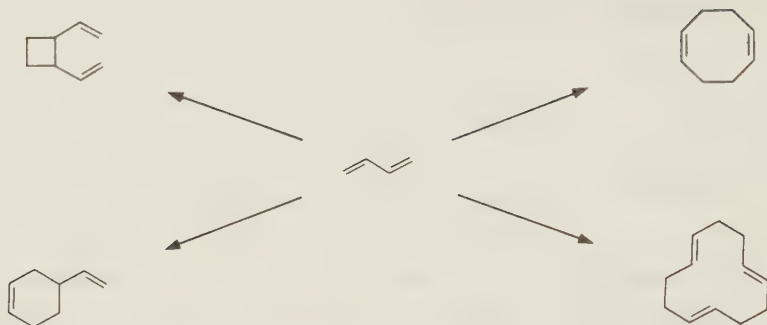
A Allgemeiner Teil

1 Einleitung

Die Chemie der Übergangsmetallverbindungen hat in den letzten drei Jahrzehnten zunehmend an Interesse gewonnen und stellt mittlerweile eine eigenständige Forschungsrichtung dar¹⁾. Die Fähigkeit dieser Substanzklasse, Substratmoleküle mit einem π -System zu komplexieren, führt zu einer Aktivierung der fixierten Verbindung, wodurch eine Vielzahl interessanter Reaktionen, die teilweise katalytisch ablaufen²⁾, möglich werden. Die Bedeutung katalytischer Prozesse kommt darin zum Ausdruck, daß zur Zeit ca. 75% aller Chemikalien katalytisch hergestellt und 90% aller neu in Betrieb genommenen technischen Großanlagen nach katalytischen Verfahren arbeiten³⁾. C-C-Verknüpfungen, Carbonylierungsreaktionen, Funktionalisierungen und Oxidationen werden in vielen Millionen Tonnen homogen katalysiert praktiziert⁴⁾.

Eine wichtige Rolle nimmt hierbei das Nickel ein; erwähnt seien die heterogene Hydrierung an Raney-Nickel und die homogene Umwandlung von ungesättigten Substraten³⁾. Im Falle des Butadiens kann, wie Wilke et al.⁵⁾ zeigen konnten, eine weitgehende Produktsteuerung durch die Eigenschaften und Konzentration des dem Nickel(0) zugesetzten Liganden erreicht werden (Schema 1).

Schema 1



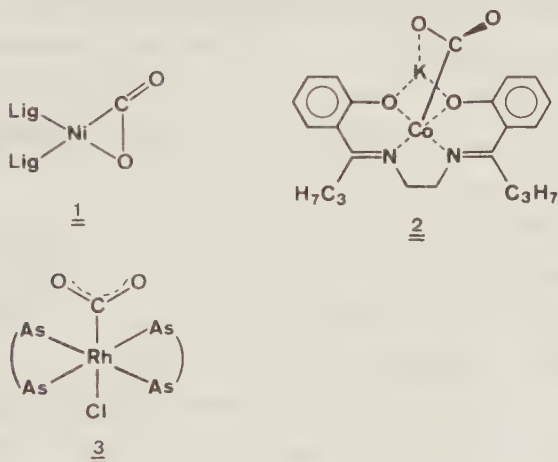
Die ungesättigten großen Ringe stellen Ausgangskemikalien u.a. für die Polyamidproduktion dar⁶⁾. Diese, wie auch eine Vielzahl anderer homogen katalysierter Reaktionen an Übergangsmetallen, verlaufen über Metallacyklen als Intermediate, die durch Wahl geeigneter Liganden und Reaktionsbedingungen isoliert und charakterisiert werden konnten⁷⁾.

Neben der Umsetzung von Alkenen und Alkinen an Übergangsmetallen wird in letzter Zeit immer häufiger die Verwendung von Kohlendioxid als Cosubstrat untersucht⁸⁾. CO_2 stellt einen potentiellen C_1 -Baustein dar⁹⁾, der in sehr großen Mengen verfügbar ist; allein durch die Verbrennung fossiler Energieträger fallen jährlich ca. 17 Mrd. Tonnen an¹⁰⁾. Die derzeitige Verwendung beruht hauptsächlich auf den physikalischen Eigenschaften des CO_2 , während die chemische Verwendung relativ unbedeutend ist¹¹⁾.

Um Kohlendioxid mit reaktionsträgen Cosubstraten umzusetzen, ist eine vorausgehende Komplexierung an Übergangsmetallsystemen

erforderlich. Aus der Vielzahl solcher Übergangsmetall-CO₂-Komplexe¹²⁾ seien hier nur drei typische Vertreter, deren Strukturen röntgenographisch bestimmt wurden, vorgestellt (Abb. 1).

Abb. 1



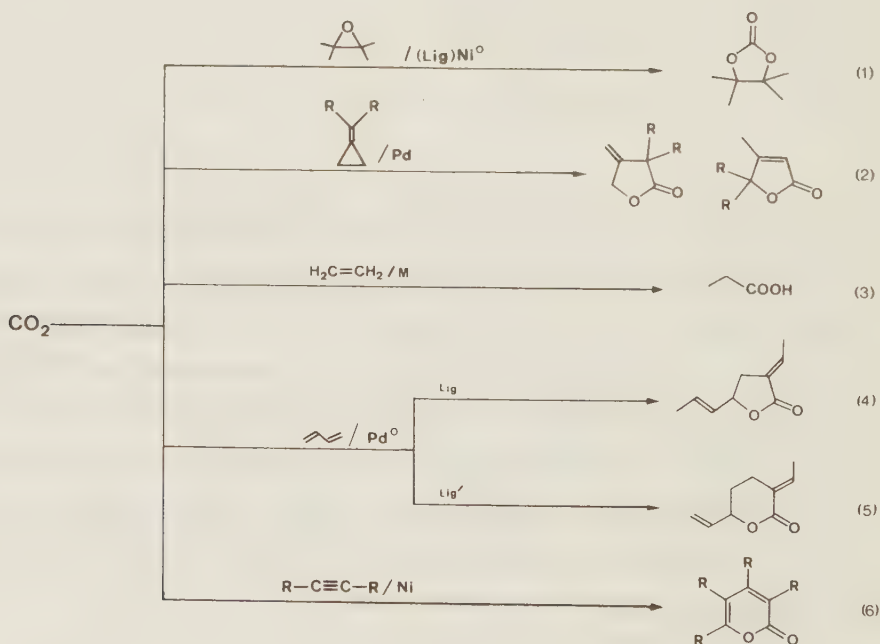
Kohlendioxid ist ein schlechter Elektronendonator und weist an dem Kohlenstoffatom eine merkliche Elektronenaffinität auf. Dieser Sachverhalt kommt in den drei Verbindungen 1, 2 und 3 dadurch zum Ausdruck, daß der Kohlenstoff mit dem elektronenreichen Metallrumpf koordiniert ist. Im ersten von Aresta et al.¹³⁾ röntgenographisch untersuchten Übergangsmetall-CO₂-Komplex 1 wird das CO₂ side-on über die C-O-Bindung η^2 -koordiniert. Der Ni-C-Abstand ist kürzer als der Ni-O-Abstand. Eine Berechnung von Sakaki et al.¹⁴⁾ zeigt, daß die gefundene Anordnung am elektronenreichen Ligand-Nickel Komplexrumpf bevorzugt ist.

Eine zusätzliche Koordination der Sauerstoffatome des CO₂

durch Kaliumkationen wird von Floriani et al.¹⁵⁾ für Verbindung 2 vorgestellt. Den $\eta^1\text{-CO}_2$ -Komplex 3 veröffentlichten Herskowitz et al.¹⁶⁾. In allen Fällen erfolgt eine starke Abwinkelung des im freien Zustand linearen Kohlendioxids.

Neben stöchiometrischen Insertionsreaktionen in eine Übergangsmetall-Kohlenstoff-, -Stickstoff-, -Wasserstoff- oder -Sauerstoff-Bindung¹⁷⁾ unter Bildung von Carboxylaten, Carbamaten, Formiaten und Carbonaten sind einige katalytische Reaktionen bekannt (Schema 2).

Schema 2

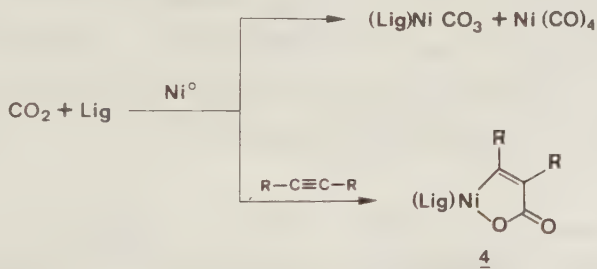


Erwähnt sei die Bildung von Alkylcarbonaten aus Epoxiden an Ni(O)-Komplexen¹⁸⁾ (Gl. 1), von γ -Lactonen aus Methylencyclopropanen am Palladium¹⁹⁾ (Gl. 2), von Propionsäure aus Ethylen unter hohem Druck an Pd-²⁰⁾ bzw. Rh-Katalysatoren²¹⁾ (Gl. 3), von γ - bzw. δ -Lactonen aus Butadien am Pd-Phosphan-Katalysator²²⁾ (Gl. 4,5) und von Pyronen aus Alkinen am Ni(O)-Phosphan-Komplex²³⁾ (Gl. 6).

2 Aufgabenstellung

Hoberg und Burkhardt²⁴⁾ fanden, daß Kohlendioxid an Nickel(O) in Anwesenheit des stark basischen chelatisierenden Liganden TMEDA zu Nickeltetracarbonyl und Ligand-Nickelcarbonat abreagiert. Dieses wurde auch schon am System bipy-Ni⁰ beschrieben²⁵⁾. Die Spaltungsreaktion unterbleibt jedoch, wenn ein Alkin zugesetzt wird, wobei durch eine 1/1-Kupplung ein Oxanickelacyclopentenon (4) entsteht²⁴⁾ (Schema 3).

Schema 3



Daß dieser in stöchiometrischer Reaktionsfolge zugängliche Metallacyclus als eine der Zwischenstufen der katalytischen Bildung von Pyronen zu diskutieren ist, konnten Hoberg und Schaefer²⁶⁾ zeigen.

Aufbauend auf dem Kenntnisstand, daß Metallaheterocyclen aus CO_2 und Alkinen unter C-C-Verknüpfung zugänglich sind, sollte im Rahmen dieser Arbeit untersucht werden, ob es möglich ist:

- a) Kohlendioxid am Ligand-Nickel(0)-System auch mit den Hetero- π -Systemen der Aldehyde oder Imine zu Metalla-cyclen zu kuppeln;
- b) anstelle von CO_2 auch Isocyanate mit Doppelbindungssystemen, wie Iminen, Azoverbindungen, Aldehyden und Alkenen, zu Nickelacyclen umzusetzen, deren präparative Verwendung dann getestet werden sollte.

3 Kupplungsreaktionen von CO_2 am Lig-Ni^0 -System

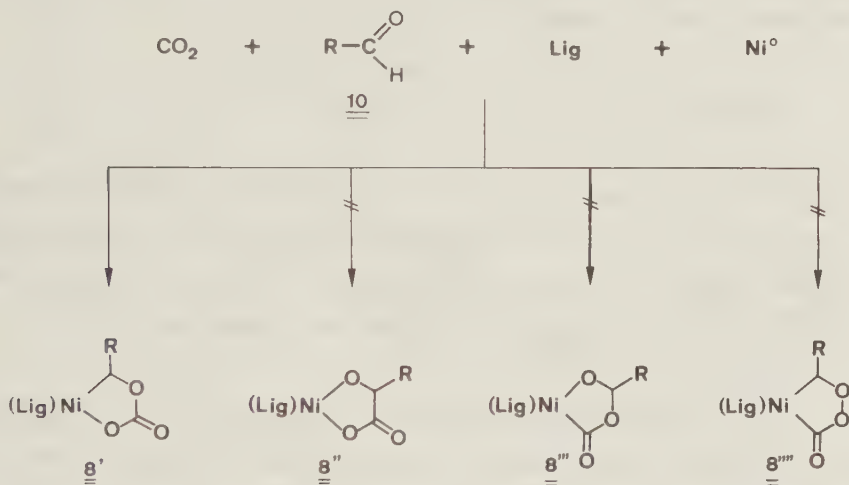
3.1 mit Benzaldehyd

Zur C-C-Kupplung von CO_2 mit Alkinen sind Chelatbildner, wie TMEDA (5) und bipy (6), als Liganden am Nickel(0) hervorragend geeignet. Es war daher naheliegend, auch Aldehyde mit CO_2 in Gegenwart von TMEDA umzusetzen. Zunächst wurde das bekannte²⁷⁾ $(\text{TMEDA})\text{Ni}-\eta^2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CHO})$ (7) eingesetzt.

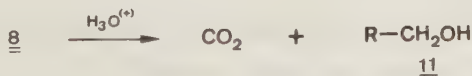
Läßt man auf 7 in THF bei -40°C Kohlendioxid (1 bar) einwirken und erwärmt innerhalb von 18 h auf -10°C , so läßt sich in guten Ausbeuten ein grünlich brauner Feststoff 8 isolieren. Das IR-Spektrum (KBr) zeigt eine starke Bande bei 1668 cm^{-1} , die einer C=O-Gruppe zuzuordnen ist. Zum gleichen Produkt gelangt man, wenn $(\text{CDT})\text{Ni}$ (9), TMEDA (5) und Benzaldehyd (10a) mit CO_2

umgesetzt werden. Grundsätzlich lassen sich vier fünfgliedrige durch 1/1-Kupplung des Aldehyds mit CO_2 entstandene Dioxanickela-cyclopentanone formulieren (Schema 4).

Schema 4



Der Strukturvorschlag 8'''' ist energetisch sicherlich sehr ungünstig und daher von vorneherein auszuschließen. Um Anhaltspunkte über die Art der Verknüpfung zu bekommen, wurde 8 mit verd. Schwefelsäure hydrolysiert, wobei neben CO_2 Benzylalkohol (11) entsteht.



Die Bildung von 11 steht im Einklang mit 8' und schließt die alternativen Strukturvorschläge 8'', 8''' und 8'''' aus.

Während der Durchführung der vorstehenden Untersuchungen erschien eine Publikation, in der eine Kupplungsreaktion zwischen CO_2 und Acetaldehyd am bipy-Ni^0 beschrieben wird. Die Autoren²⁸⁾ belegen durch eine Röntgenstrukturanalyse das Vorliegen eines Nickelakomplexes vom Typ 8'. Daraufhin wurden weitere Arbeiten auf diesem Gebiet eingestellt.

3.2 mit Iminen

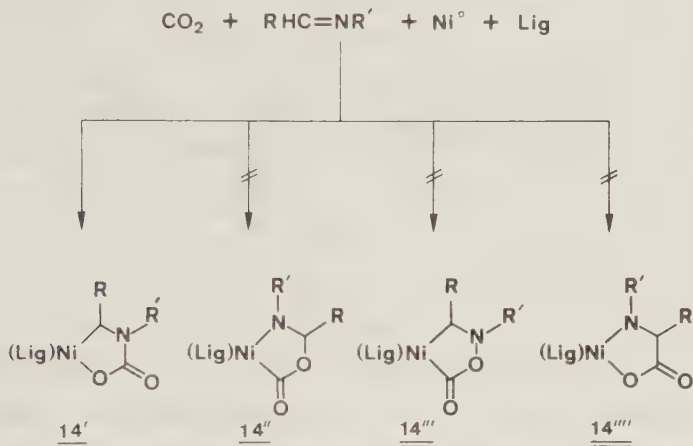
Im vorstehenden Abschnitt wurde gezeigt, daß am TMEDA-Nickel(0)-System eine 1/1-Kupplung zwischen CO_2 und Benzaldehyd möglich ist. In weiteren Versuchen wurde getestet, ob Imine, wie N-Benzylidenanilin (12a), in gleicher Weise geeignet sind.

Hierzu wurde zunächst $(\text{TMEDA})\text{Ni-}\eta^2-(\text{C}_6\text{H}_5\text{CH=NC}_6\text{H}_5)^{29)}$ (13a) mit CO_2 (1 bar) in THF bei -30°C umgesetzt. Schon bei dieser Temperatur färbte sich die violette Reaktionslösung unter dem Einfluß von CO_2 ocker. Der erhaltene diamagnetische Feststoff 14a ist thermisch bis ca. 110°C stabil und spaltet dann CO_2 ab. Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten Werten für eine Verbindung aus 5, 12a, CO_2 und Ni^0 im Molverhältnis 1/1/1/1 gut überein.

Das IR-Spektrum (KBr) zeigt eine starke Bande bei 1655 cm^{-1} , die einer C=O-Gruppe zugeordnet werden kann. Eine reine π -Komplexierung des CO_2 und des Imins ist aufgrund der IR-Spektren auszuschließen, da z. B. die Bande einer komplexierten C=N-Bindung bei 1630 cm^{-1} nicht zu erkennen ist. Formal lassen sich auch

für 14a vier 1/1-Verknüpfungsprodukte des Imins mit CO₂ formulieren (Schema 5).

Schema 5

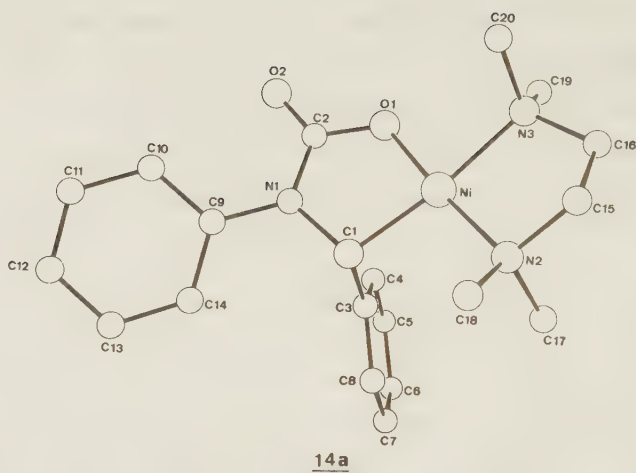


Die Hydrolyse von 14a ergibt CO₂ und Benzylanilin (15) neben geringen Mengen an Benzaldehyd (10a) und Anilin (16), die durch Hydrolyse von N-Benzylidenanilin (12a) entstehen.



Die Bildung von 15 und CO₂ gibt Hinweise dafür, daß, wie beim Benzaldehyd, das Kupplungsprodukt gemäß 14a' zu formulieren ist. Zur endgültigen Strukturabsicherung wurde eine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt (Abb. 2). Hierzu wurden Kristalle von 14a in THF unter CO₂-Atmosphäre hergestellt.

Abb. 2



Die Röntgenstrukturanalyse zeigt, daß das Nickelatom quadratisch planar von zwei Stickstoffatomen des Liganden, dem Sauerstoffatom des CO_2 und dem Kohlenstoffatom des Imins umgeben ist. Der $\text{C}(1)\text{-N}(1)$ -Bindungsabstand ist mit 1,477 Å im Gegensatz zum N-Benzylidenanilin mit 1,237 Å³⁰⁾ stark aufgeweitet und entspricht dem einer C-N-Einfachbindung von 1,47 Å³¹⁾. Abstände und Winkel in der $\text{O}(2)\text{-C}(2)\text{-O}(1)\text{-Ni}$ -Gruppe entsprechen den für Nickelcarboxylate gefundenen Werten³²⁾. *

Zur Synthese von 14a wurde der π -Komplex 13a mit CO_2 umgesetzt. Es ist jedoch auch möglich, 14a ausgehend von $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (17) oder $(\text{CDT})\text{Ni}$ (9), 12a, CO_2 und TMEDA in guten Ausbeuten herzustellen. Neben TMEDA läßt sich zur Kupplung auch der Ligand

* Während der Untersuchungen erschien eine Veröffentlichung von Walther et al.³³⁾, in der auch eine Röntgenstruktur des Komplexes 14a vorgestellt wird.

bipy (6) einsetzen. Hierzu wird zunächst isoliertes (bipy)Ni- η^2 -(C₆H₅CH=NC₆H₅)³⁴⁾ (13b) mit CO₂ zur Reaktion gebracht, wobei ein rosafarbener voluminöser Feststoff 14b entsteht, der auch im "Eintopfverfahren" durch Vermischen von 9, 12a, 6 und CO₂ zugänglich ist.

Bisher wurde gezeigt, daß am Lig-Ni⁰-System aus N-Benzylidenanilin (12a) mit CO₂ Metallacyclen entstehen. Es ist jedoch auch möglich, Imine einzusetzen, von denen bisher in der Literatur keine isolierten (Lig)-Ni- η^2 -Imin-Komplexe beschrieben worden sind (z.B. 14e in Tab. 1). Die im Rahmen dieser Arbeit aus Iminen und CO₂ hergestellten Nickelaheterocyclen sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Tabelle 1



Nr.	R	R'	Lig	Ausbeute (%)	IR (KBr) $\nu_{\text{C=O}}$ (cm ⁻¹)
<u>14a</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	TMEDA	93	1655
<u>14b</u>	C ₆ H ₅	C ₆ H ₅	bipy	95	1630
<u>14c</u>	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	TMEDA	77	1620
<u>14d</u>	C ₆ H ₅	C(CH ₃) ₃	bipy	95	1630
<u>14e</u>	(CH ₂) ₂ CH ₃	C(CH ₃) ₃	bipy	85	1625
<u>14f</u>	(CH ₂) ₂ CH ₃	(CH ₂) ₂ CH ₃	TMEDA	20	1620
<u>14g</u>	CH=CHC ₆ H ₅	C ₆ H ₅	TMEDA	95	1640
<u>14h</u>	C ₆ H ₅	N=CHC ₆ H ₅	bipy	95	1645

Allen so erhaltenen Metallacyclen ist gemeinsam, daß starke C=O-Banden im IR-Spektrum im Bereich von $1620 - 1655 \text{ cm}^{-1}$ auftreten. Verbindungen mit bipy als Ligand, sind, da eine Rückbindung möglich ist, in der Regel stabiler als die mit TMEDA.

3.3 Reaktionen der aus CO_2 und Iminen an Ni^0 hergestellten Oxazanickelacyclopentanone

Die aus Iminen und CO_2 gut zugänglichen Komplexe 14 stellen metallorganische Verbindungen mit einer Ni-C- σ -Bindung dar. Daher wurde nun das Reaktionsverhalten dieser neuartigen Verbindungs-klasse besonders im Hinblick auf die präparative Verwendung untersucht.

Eine Nickel-Kohlenstoff- σ -Bindung sollte Umsetzungen mit Elektrophilen offenstehen. Wird der Komplex 14a z. B. mit Methyljodid (18) in THF bei 20°C zur Reaktion gebracht und nach 24 Stunden alkalisch aufgearbeitet, so läßt sich das freigesetzte Imin 12a, jedoch nicht das C-methylierte Produkt 19 nachweisen.

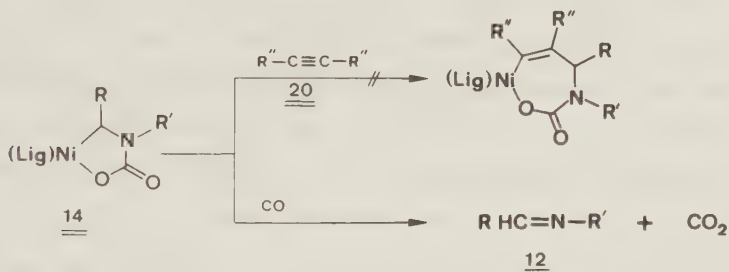


Eine weitere mögliche Reaktion stellt die Umsetzung der Nickelaufünfringe mit aktivierten Alkinen unter Ringerweiterung zu Metallaseibenringen dar³⁵⁾. Läßt man auf 14a Acetylendicarbon-säuredimethylester (20) in THF bei 20°C einwirken, so wird CO_2 freigesetzt, und nach der hydrolytischen Aufarbeitung können

keine Produkte, die auf eine Einschubreaktion schließen lassen, gefunden werden (Schema 6).

Von Kohlenmonoxid ist bekannt, daß es sich in eine Übergangsmetall-Kohlenstoff- σ -Bindung einschieben kann. Es zeigt sich jedoch, daß die Einwirkung von CO (1 bar) auf 14a bei 50°C oder 80°C nur zur Rückreaktion (Bildung von CO₂ und 12a) führt (Schema 6).

Schema 6

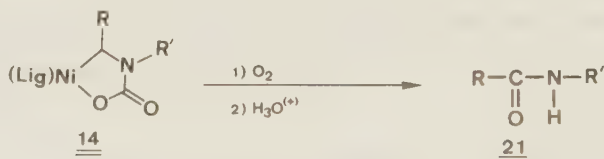


In allen aufgeführten Fällen sind keine Hinweise zu finden, daß die für Nickel-Kohlenstoff- σ -Bindungen typischen Reaktionen sich auch bei der Umsetzung von 14a realisieren lassen.

3.3.1 Oxidation der Oxazanickelacyclopentanone

Bei der Handhabung des Komplexes 14a an der Luft wurde festgestellt, daß eine Farbänderung von ocker nach grün erfolgte. Daraufhin wurde eine gezielte Umsetzung von 14a mit molekularem Sauerstoff durchgeführt, um auf diese Weise vielleicht interessante Reaktionen aufzufinden.

Läßt man auf eine Suspension von 14a in THF bei -20°C Sauerstoff (1 bar) einwirken, so färbt sich die Suspension zunächst dunkel, und zum Ende der Reaktion entsteht eine klare grüne Lösung, aus der sich nach der hydrolytischen Aufarbeitung in hohen Ausbeuten Benzanilid (21) isolieren läßt.



Zur Oxidation kann auch trockene Luft verwendet werden. In mehreren Versuchen wurden verschiedene Lösungsmittel getestet. Es stellte sich heraus, daß auch protonenaktive Lösungsmittel, wie Ethanol oder i-Propanol, gut geeignet sind, wenn die Reaktionsführung bei tiefen Temperaturen ($-78^{\circ}\text{C} \rightarrow \text{RT}$) erfolgt (Tabelle 2).

Tabelle 2

Versuch	Lösungsmittel	Temperaturbereich	O ₂ -Aufnahme (%)	Ausbeute an <u>21</u> (%)
1	Benzol	$5^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$	74	33,7
2	THF	$-20^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$	70	50,2
3	Ethanol	$-78^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$	81	68,5
4	DMF	$-78^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$	-*	46,5
5	Butanol	$-78^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$	99	63,4
6	i-Propanol	$-78^{\circ}\text{C} \rightarrow 20^{\circ}\text{C}$	94	66,7

* nicht bestimmt

Um diese Reaktion auf ihre Anwendungsbreite zu testen, wurden weitere Oxazanickelacyclopentanone eingesetzt. Die Ergebnisse sind in Tabelle 3 zusammengefaßt.

Tabelle 3

Komplex	Lösungsmittel	O ₂ -Aufnahme (%)	Amidausbeute (%)
<u>14b</u>	Benzol	76	19,0
<u>14c</u>	i-Propanol	90	50,2
<u>14d</u>	THF	90	40,3
<u>14f</u>	THF	90	40,0

Es zeigte sich, daß diese Oxidation in allen untersuchten Fällen zum Amid führt.

Daß der Einsatz eines Metallacyclus aus CO₂ und dem Imin für die Oxidation zum Amid günstiger ist, als die unmittelbare Umsetzung des Nickel- η^2 -Imin-Komplexes, läßt sich folgendermaßen belegen. Wird (TMEDA)Ni- η^2 -(C₆H₅CH=NC₆H₅) (13a) in THF mit Sauerstoff oxidiert, so entsteht das Amid 21 nur zu 7%. Hingegen steigt die Ausbeute an 21 auf 50%, wenn der Metallacyclus 14a eingesetzt wird. Dieses kann dadurch erklärt werden, daß die Einwirkung von Sauerstoff auf den Lig-Nickel(O)-Imin-Komplex sofort zur Ablösung des Imins führt. Dagegen begünstigt die im Nickelacyclus 14a vorliegende Nickel-Kohlenstoff- σ -Bindung die Amidbildung.

Die hier aufgeführte nickelinduzierte Oxidation von Iminen mit Sauerstoff zu Amiden stellt eine neue präparative Variante dieser

Reaktion dar. In Tabelle 4 sind einige der in der Literatur beschriebenen Verfahren aufgeführt.

Tabelle 4

Oxidations- mittel	Imin	Amid (%)	andere Produkte (Ausbeute %)
Ozon	$C_6H_5CH=NC_6H_5$	-	C_6H_5COOH (39-45) ³⁶⁾
Ozon	$C_6H_5CH=NC_6H_5$	-	C_6H_5CHO (43) ³⁷⁾
$Pb(OOCCH_3)_4$	$C_6H_5CH=NC_6H_5$	23	C_6H_5CHO (11) ³⁸⁾
			$C_6H_5NH_2$ (1)
$h\nu + O_2$	$C_6H_5CH=NC_6H_5$	10	C_6H_5COOH (15) ³⁹⁾
C_6H_5COOOH	$C_6H_5CH=NC(CH_3)_3$	-	$C_6H_5CH(=O)NC(CH_3)_3$ (74) ⁴⁰⁾
Ozon	$C_6H_5CH=NC(CH_3)_3$	24	C_6H_5COOH (40) ³⁶⁾
			$C_6H_5CH(=O)NC(CH_3)_3$ (15)
Ozon	$\text{Cyclohexylidene} = NCH_2CH(CH_3)_2$	-	$\text{Cyclohexylidene} = O$ (50) ³⁶⁾

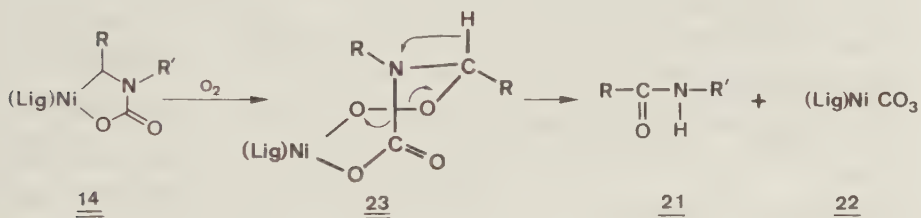
Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß die "konventionellen" Methoden nur in geringen Ausbeuten zum Amid führen. Darüber hinaus erfolgt meist ein Bruch der C=N-Doppelbindung, wobei Carbonsäuren, Aldehyde und Amine entstehen.

3.3.2 Zum Mechanismus der Oxidation

Bei der Oxidation der Nickelkomplexe 14 wird nahezu ein Mol-äquivalent Sauerstoff aufgenommen. Es liegt daher die Vermutung

nahe, daß die Oxidation über eine Peroxidzwischenstufe abläuft. CO_2 wird bei der Reaktion nicht freigesetzt, sondern entsteht erst bei der Hydrolyse. Dieses läßt den Schluß zu, daß offenbar ein Ligand-Nickelcarbonat gebildet wird. Wird die Oxidation von 14c in Diethylether durchgeführt, so läßt sich $(\text{TMEDA})\text{Ni}(\text{CO}_3)$ (22) isolieren. Die Oxidation des Imins zum Amid ist von einer Wasserstoffverschiebung begleitet.

Schema 7



Zunächst erfolgt die Ausbildung des Peroxids 23, worauf durch Umlagerung 21 und 22 entstehen.

Zum Nachweis einer "Peroxidzwischenstufe", wird 14a in THF bei -78°C zunächst mit Sauerstoff umgesetzt. Nach Zusatz von Kaliumiodid/Eisessig wird auf 20°C erwärmt. Dies führt zur Freisetzung von 0,6 Moläquivalenten I_2 ⁴¹⁾. Erfolgt die Iodidzugabe jedoch erst nach Erwärmen der Reaktionslösung auf 20°C , so entstehen nur noch ca. 0,06 Moläquivalente I_2 .

Wird die bei -78°C mit O_2 oxidierte THF-Lösung des Komplexes 14a im Bereich von -55°C bis 20°C infrarotspektroskopisch untersucht, so zeigt sich, daß schon zu Beginn der Messung die charak-

teristische C=O-Bande des Eduktes bei 1658 cm^{-1} nicht mehr auftritt, die Reaktion also schon vollständig zur Umsetzung von 14a geführt hat. Daß die Oxidation hierbei nicht über einen (Lig)NiO₂-Komplex⁴²⁾ abläuft, läßt sich durch das Fehlen der typischen Banden im Bereich von $800\text{--}900\text{ cm}^{-1}$ zeigen. Ebenso wenig kann auch ein Oxaziridin⁴³⁾, welches als Zwischenstufe gelten könnte, nicht nachgewiesen werden. Beim langsamen Erwärmen nehmen gleichzeitig das Carbonat 22 und das Benzanilid (21) zu.

In den Kapiteln 3.1 und 3.2 konnte gezeigt werden, daß sich CO₂ mit Heteroolefinen, die eine C=O- oder C=N-Doppelbindung enthalten, am Ligand-Nickel(O)-System im Sinne einer 1/1-Verknüpfung zu Nickelaheterocyclen kuppeln läßt. Die Bindungsbildung erfolgt immer in der Art, daß eine Nickel-Kohlenstoff- σ -Bindung zum Heteroolefin ausgebildet wird und daß das elektroneγαtivere Atom (N bzw. O) mit dem Kohlenstoffatom des CO₂ verknüpft wird.

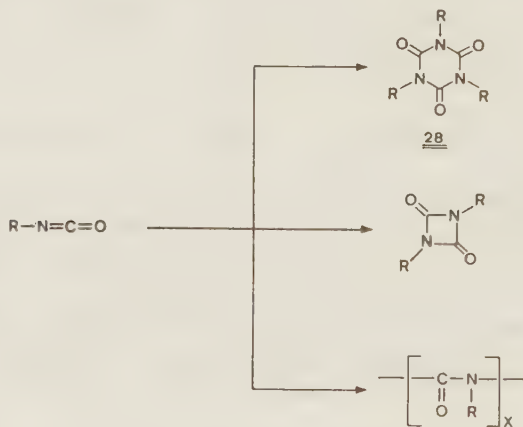
Da die so zugänglichen Nickelacyclen einerseits keine präparativen Aspekte erkennen lassen (abgesehen von der Oxidation erfolgt immer eine CO₂-Abspaltung) und andererseits dieses Gebiet von Walther et al. intensiv bearbeitet wird (vgl. Anmerkung S. 10), wurde auf weitere Untersuchungen verzichtet.

Daraufhin wurde versucht, ob nicht auch andere Heterokumulene wie Isocyanate für Kupplungsreaktionen mit Heteroolefinen geeignet sind und ob sich die beim Einsatz des CO₂ gemachten Erfahrungen übertragen lassen.

Die Reaktivität des Isocyanates kann im Gegensatz zum Kohlendioxid durch Variation des Substituenten gesteuert werden. Durch elektronenziehende Reste wird die Reaktivität erhöht, während elektronenschiebende Substituenten diese erniedrigen.

Isocyanate können leicht di-, tri-, oder polymerisieren. Bereits 1860 fand A. W. Hofmann, daß die Dimerisation durch Trialkylphosphane katalysiert wird⁴⁸⁾. Die Trimerisierung zu 1,3,5-Triazintrionderivaten (Isocyanursäureester) 28 erfolgt leicht an tertiären Aminen und anderen Basen. Unter Einhaltung bestimmter Reaktionsbedingungen lassen sich Isocyanate anionisch oder basisch katalysiert zu Polyamiden umsetzen⁴⁹⁾ (Schema 9).

Schema 9

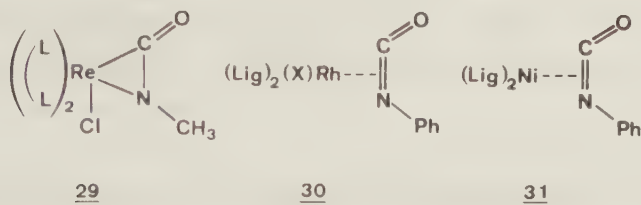


4.2 Reaktionen von Isocyanaten an Übergangsmetallen

Wie von CO_2 , so sind auch von Alkyl- und Arylisocyanaten Übergangsmetall- π -Komplexe bekannt (Abb. 3). Die Strukturen wurden spektroskopisch bestimmt. In der Literatur liegt bisher jedoch

noch keine Röntgenstruktur eines solchen Komplexes vor. Dieses ist offenbar durch die geringere Stabilität der Isocyanat- im Vergleich zu den CO₂-Komplexen bedingt.

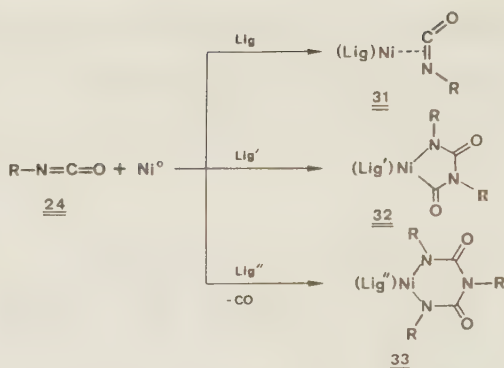
Abb. 3



Rouschias und Richards⁵⁰⁾ beschreiben den ersten Alkylisocyanatkomplex 29, der jedoch nicht durch Addition von Methylisocyanat an den Rhenium-Komplexrumpf, sondern auf einem anderen Syntheseweg, der hier nicht ausgeführt werden soll, entsteht. Durch Addition von Phenylisocyanat (24a) wurden von van Gaal et al.⁵¹⁾ der Rhodium-Komplex 30 und von Hoberg und Korff⁵²⁾ der Nickel-Komplex 31 synthetisiert. Aufgrund der IR-Spektren formulieren die Autoren eine Koordination über die C=N-Bindung. Die Komplexe 30 und 31 sind in Lösung relativ instabil und zerfallen unter CO-Abspaltung und Bildung einer Nitren Spezies.

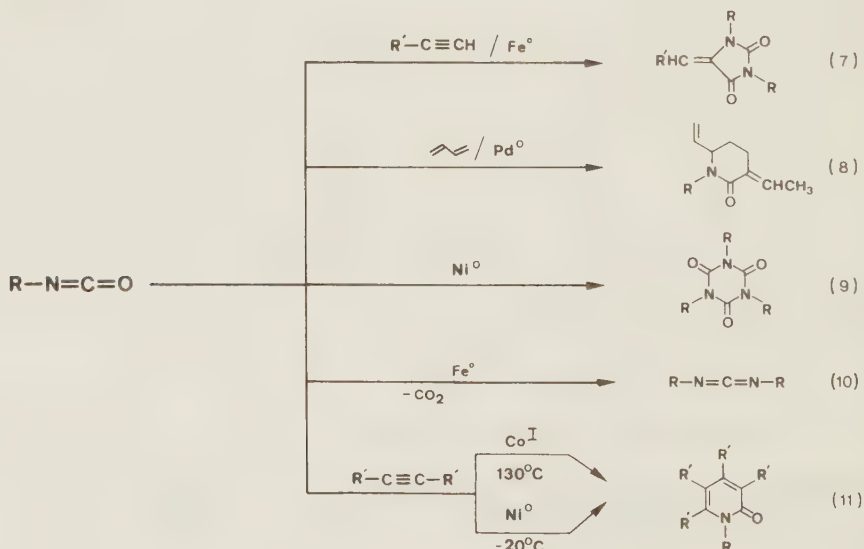
In Anwesenheit des Liganden TMEDA (5) reagiert Phenylisocyanat (24a) mit Ni⁰ zum Diazanickelacyclopentandion 32a⁵³⁾. Im Gegensatz hierzu entsteht mit Triethylphosphan als Ligand unter teilweiser Decarbonylierung der Nickelasechsring 33a, dessen Struktur röntgenographisch ermittelt wurde⁵⁴⁾ (Schema 10).

Schema 10



Von Isocyanaten sind eine Reihe interessanter durch Übergangsmetalle katalysierter Reaktionen bekannt (Schema 11).

Schema 11

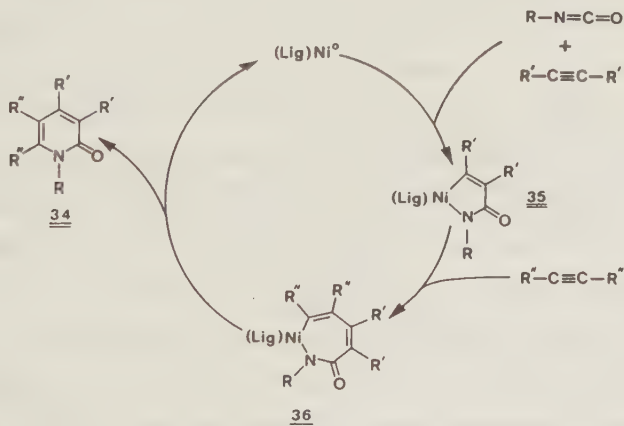


So entstehen durch Umsetzung von Phenylisocyanat (24a) mit Phenylacetylen an Eisenpentacarbonyl Hydantoinderivate⁵⁵⁾ (Gl. 7). Mit Butadien reagiert 24a an Palladium(0)-Verbindungen

zu 2-Piperidonen⁵⁶⁾ (Gl. 8). Die durch Basen katalysierte Trimerisierung wird auch an Nickel(0)-Verbindungen beobachtet⁵⁷⁾ (Gl. 9). An Eisenpentacarbonyl entstehen unter CO_2 -Abspaltung Carbodiimide⁵⁸⁾ (Gl. 10). Mit Alkinen reagieren Isocyanate am $(\text{TPP})_2\text{CoCp}$ bei 130°C zu 2-Oxo-1,2-dihydropyridinen^{59,60)} 34. Das gleiche Produkt erhalten Hoberg und Oster⁶¹⁾ jedoch schon bei einer Reaktionstemperatur von -20°C durch Verwendung von $\text{TCP}/(\text{COD})_2\text{Ni}$ als Katalysator (Gl. 11).

Durch den Einsatz geeigneter Liganden gelang es Zwischenstufen abzufangen, die Modellkomplexe der $[2+2+2]$ -Cyclotrimerisation darstellen. Abweichend von bisherigen Vorstellungen⁶⁰⁾ schlagen Hoberg und Oster den in Schema 12 abgebildeten Katalysecyclus⁶²⁾ vor.

Schema 12



Zunächst kuppelt ein Alkinmolekül mit einem Isocyanat am Lig-Ni^0 -System zu dem Azanickelacyclopentenon 35 (isoliert mit $\text{Lig} = \text{TMEDA}$, $\text{R} = \text{R}' = \text{C}_6\text{H}_5$). Dieses reagiert mit einem weiteren

Alkin zum Nickelasiebenring 36 (isoliert mit Lig = TMEDA, $R = R' = C_6H_5$, $R'' = COOCH_3$) der letztlich durch reduktive Eliminierung das 2-Oxo-1,2-dihydropyridin 34 abspaltet und die Nickel(O)-Spezies regeneriert.

Aufbauend auf diesen Ergebnissen sollte im Rahmen dieser Arbeit versucht werden, das beim Einsatz von CO_2 gefundene Kupplungsprinzip auch auf die Bildung von Metallacyclen aus Isocyanaten und Heteroolefinen, insbesondere Iminen, Azoverbindungen und Aldehyden zu übertragen.

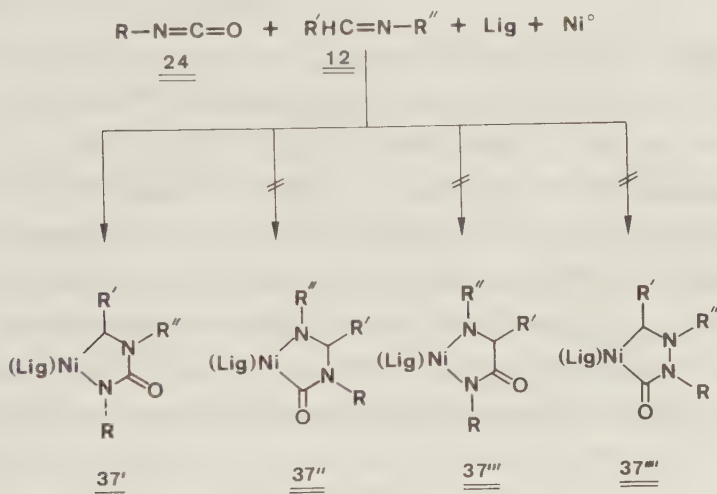
5 Kupplungsreaktionen von Isocyanaten am Lig-Ni^O-System

5.1 mit Iminen

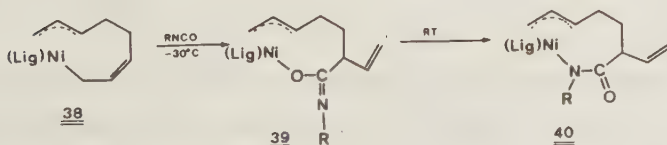
Wie schon im Kapitel 3.2 beschrieben, sind zur Kupplung insbesondere Chelatbildner als Liganden am Nickel(O) geeignet. Zunächst wurde $(TMEDA)Ni-\eta^2-(C_6H_5CH=NC_6H_5)$ (13a) bei $-78^\circ C$ in THF mit p-Tolylisocyanat (24b) versetzt und innerhalb von 24 Stunden auf $20^\circ C$ erwärmt. Der entstandene orangefarbene Feststoff 37b wurde abfiltriert und getrocknet. Die Elementaranalyse entspricht, wie bei der CO_2 -Umsetzung, einer Zusammensetzung von Nickel, TMEDA, 12a und 24b im Molverhältnis 1/1/1/1. Die diamagnetischen Eigenschaften legen eine quadratisch planare Anordnung am Nickel nahe. Die Verbindung 37b ist thermisch bis $145^\circ C$ stabil. Weiterhin besteht eine große Ähnlichkeit des IR-Spektrums mit dem des CO_2 -Produktes 14a. Eine starke Bande bei 1623 cm^{-1} kann einer C=O-Schwingung zugeordnet werden. Hinweise für ein π -gebundenes Isocyanat (1760 cm^{-1})⁵²⁾ liegen nicht vor.

Prinzipiell lassen sich vier 1/1-Kupplungsprodukte des Isocyanats mit dem Imin formulieren, wobei eine Reaktion über die C=N-Doppelbindung des Isocyanats erfolgt (Schema 13).

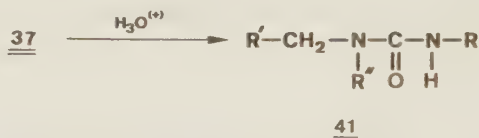
Schema 13



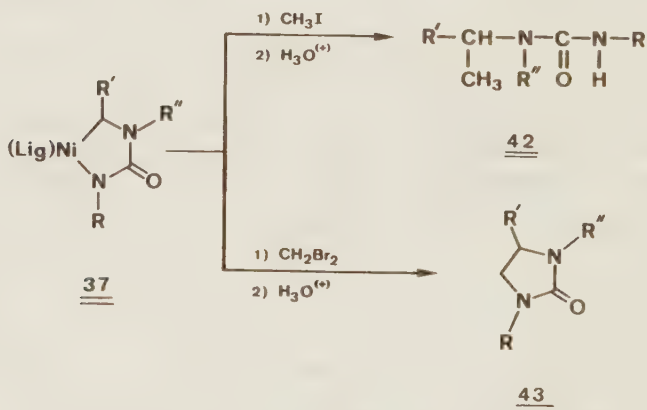
Abweichend hiervon findet Stobbe²⁵⁾ bei der Umsetzung von $(\text{C}_6\text{H}_{11})_3\text{PNiC}_8\text{H}_{12}$ (38) mit Phenylisocyanat (24a) primär eine Reaktion der C=O-Doppelbindung, wobei eine Nickelaiminoester 39 entsteht, der sich bei höherer Temperatur in ein Nickelaanilid 40 umlagert.



Die Hydrolyse des Nickelakomplexes 37b führt zum unsymmetrischen Harnstoffderivat 41b.



Dieses Produkt kann nur von 37' abgeleitet werden und steht somit auch in Übereinstimmung mit den bei der Umsetzung von Iminen mit CO_2 am Ni^0 erhaltenen Ergebnissen (vgl. Kap. 3.2). Zur Absicherung der Struktur wurden weitere chemische Umsetzungen herangezogen. So sollte die Nickel-Kohlenstoff- σ -Bindung in 37b Reaktionen mit Elektrophilen offenstehen. Nach der Umsetzung mit Methyljodid (18) und anschließender Hydrolyse läßt sich der angestrebte C-methylierte Harnstoff 42 isolieren. Mit dem geminalen Dihalogenuid Methylenbromid entsteht das Imidazolidinon 43.



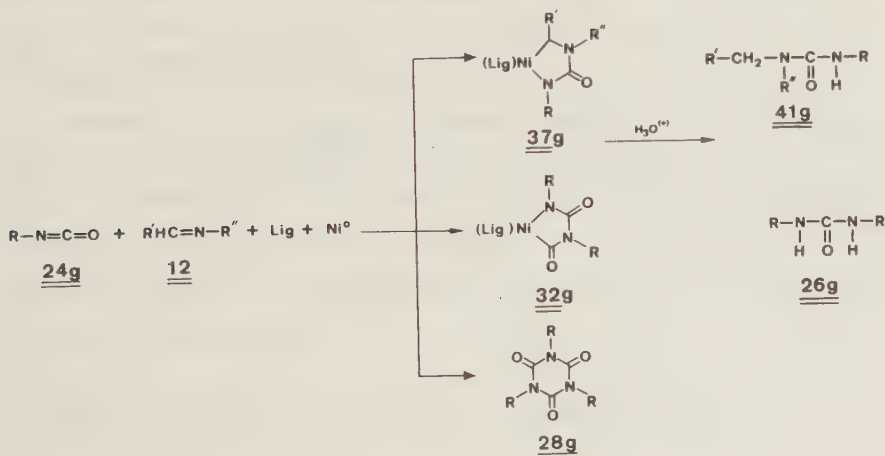
Im Gegensatz zu den Nickelacyclen aus CO_2 und Iminen eröffnen sich somit beim Einsatz von Isocyanaten interessante Möglichkeiten für die präparative Chemie.

Das Diazanickelacyclopentanon 37b läßt sich auch in hohen Ausbeuten in einer "Eintopfreaktion" ausgehend von $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (17) oder $(\text{CDT})\text{Ni}$ (9), 12a und 24b unter Einsatz des Liganden TMEDA herstellen. Um die Anwendungsbreite der Reaktion zu erkennen, wurden sowohl verschiedene Isocyanate als auch Imine auf ihr Kupplungsverhalten getestet.

5.1.1 Variation des Isocyanats

In den bisherigen Versuchen wurde p-Tolylisocyanat (24b) verwendet. Bekanntlich wird die Reaktivität der Isocyanate durch den Substituenten beeinflusst. So führen elektronenziehende Substituenten zur Erhöhung des elektrophilen Charakters des Carbonylkohlenstoffatoms und damit zur Reaktionssteigerung⁶³). Wird anstelle von p-Tolylisocyanat p-Fluorphenylisocyanat (24g) unter den gleichen Reaktionsbedingungen eingesetzt, so werden im größeren Maße Nebenreaktionen beobachtet (Schema 14).

Schema 14



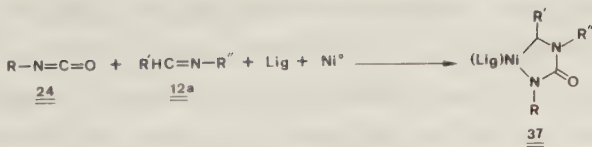
Es erfolgt zwar die angestrebte Kupplung des Isocyanats mit dem Imin zu 37g, jedoch auch die "Kopf-Schwanz-Verknüpfung" zweier Isocyanate zum Diazanickelacyclopentandion 32g und weiterhin die Trimerisation des Isocyanates zum Isocyanursäureester 28g.

Im Hydrolysat des aus N-Benzylidenanilin (12a), $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (17), TMEDA und 24g erhaltenen Komplexgemisches sind der N,N'-Di-p-fluorphenylharnstoff (26g) und der N-Benzyl-N-phenyl-N'-p-fluorphenylharnstoff (41g) im Molverhältnis 1/1 enthalten.

Der Einfluß des in p-Stellung fluorsubstituierten Aromaten ist, wie gezeigt, erheblich. Im Gegensatz hierzu zeigt das Phenylisocyanat (24a) ein dem p-Tolylisocyanat recht ähnliches Reaktionsverhalten. So gelang es, sowohl mit TMEDA als auch mit bipy 1/1-Kupplungsprodukte in sehr guten Ausbeuten zu erhalten (Tabelle 5).

Neben den Arylisocyanaten wurden auch verschiedene Alkylisocyanate, wie Methyl- (24c), n-Butyl- (24d), tert-Butyl- (24e), und Cyclohexylisocyanat (24f) eingesetzt. Die durch Kupplung von Isocyanaten mit N-Benzylidenanilin (12a) am Lig-Ni^{O} -System hergestellten Diazanickelacyclopentanone sind in Tabelle 5 aufgeführt.

Tabelle 5



Komplex	R	Lig	Ausbeute (%)	IR (KBr) $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (cm^{-1})
<u>37a</u>	C_6H_5	TMEDA	53	1623
<u>37b</u>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	TMEDA	72	1623
<u>37c</u>	CH_3	TMEDA	65	1619
<u>37d</u>	$(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$	TMEDA	59	1611
<u>37e</u>	$\text{C}(\text{CH}_3)_3$	TMEDA	57	1620
<u>37f</u>	$c\text{-C}_6\text{H}_{11}$	TMEDA	67	1619
<u>37h</u>	$p\text{-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	bipy	97	1621

In allen Fällen konnte anhand der IR-Spektren, der Elementaranalysen und der Hydrolyseprodukte eindeutig nachgewiesen werden, daß eine Verknüpfung stattgefunden hatte.

5.1.2 Variation des Imins

Bisher wurde als Imin immer das zweifach arylsubstituierte N-Benzylidenanilin (12a) eingesetzt. Weitere Untersuchungen sollten zeigen, ob nicht auch andere Imine als Substrate geeignet sind, um somit die Anwendungsbreite des gefundenen Kupplungsprinzips zu verdeutlichen.

Wird als Imin N-Butyliden-tert-butylamin (12e) verwendet, so

kann weder mit den Arylisocyanaten 24a und 24b noch mit Cyclohexylisocyanat (24f) eine Kupplung erzielt werden. Dies gilt für den Einsatz von sowohl TMEDA als auch bipy als Liganden. In allen Fällen können nur die aus zwei Isocyanaten entstehenden Nickela-heterocyclen vom Typ 32 (vgl. Kap. 4.2) erhalten werden. Ebenso gelang es nicht, N-Propylidenpropylamin (12b) am (TMEDA)Ni⁰-System mit 24b zur Reaktion zu bringen.

Zusammenfassend ist festzustellen, daß die Kupplung nur dann gelang, wenn N-Benzylidenanilin (12a) als Imin eingesetzt wurde. Dieses läßt sich mit einer Reihe verschiedener Isocyanate und TMEDA bzw. bipy als Liganden in guten Ausbeuten zu Diazanickelacyclopentanonen vom Typ 37 kuppeln.

5.2 Kupplungsreaktionen von Isocyanaten am Lig-Ni⁰-System mit Azobenzol

Im vorstehenden Kapitel wurde aufgezeigt, daß es grundsätzlich möglich ist, die C=N-Doppelbindung der Imine mit Isocyanaten am (Lig)Ni⁰-System zu Nickelaheterocyclen umzusetzen. Nun wurde versucht, ob diese Reaktion auch auf die N=N-Doppelbindung, wie sie z. B. in Azobenzol (44) vorliegt, ausgedehnt werden kann. Es sind eine Reihe von (Lig)Ni- η^2 -Azobenzol-Komplexe bekannt (u. a. mit Lig = bipy⁶⁴) oder TMEDA²⁹).

(CDT)Ni (9), Azobenzol (44), TMEDA und Phenylisocyanat (24a) werden in THF bei -78°C vermischt und langsam auf 20°C erwärmt, wobei eine Farbänderung von grün nach rot zu beobachten ist. Das IR-Spektrum (KBr) des roten Feststoffes 45a weist eine starke

Bande bei 1628 cm^{-1} auf, die einer C=O-Gruppe zugeordnet werden kann. Der Komplex 45a ist bis 165°C stabil. Die Elementaranalyse entspricht den für eine 1/1/1/1-Verbindung aus Nickel, TMEDA, 24a und 44 berechneten Werten. Die Hydrolyse mit verd. Schwefelsäure führt zum Semicarbazidderivat 46a, was für den Strukturvorschlag gemäß 45 spricht (Schema 15). Ebenso ist es möglich, die Kupplung unter Einsatz von p-Tolylisocyanat (24b) durchzuführen (vgl. Tab. 6).

Schema 15

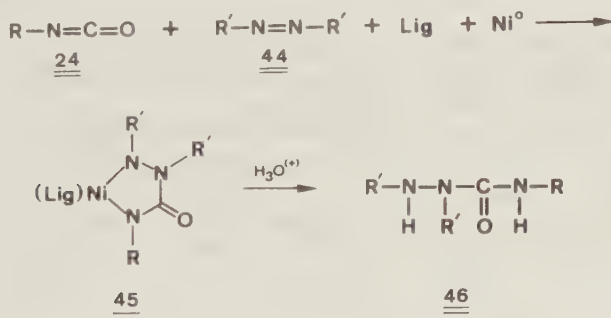


Tabelle 6

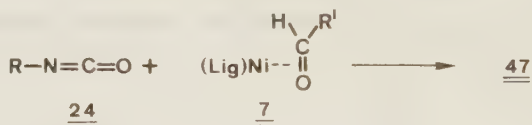
Komplex	R	Lig	IR (KBr) $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (cm^{-1})	Ausbeute (%)
<u>45a</u>	C_6H_5	TMEDA	1628	78
<u>45b</u>	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	TMEDA	1629	88

5.3 Kupplungsreaktionen von Isocyanaten am Lig-Ni⁰-System mit Aldehyden

5.3.1 mit Benzaldehyd

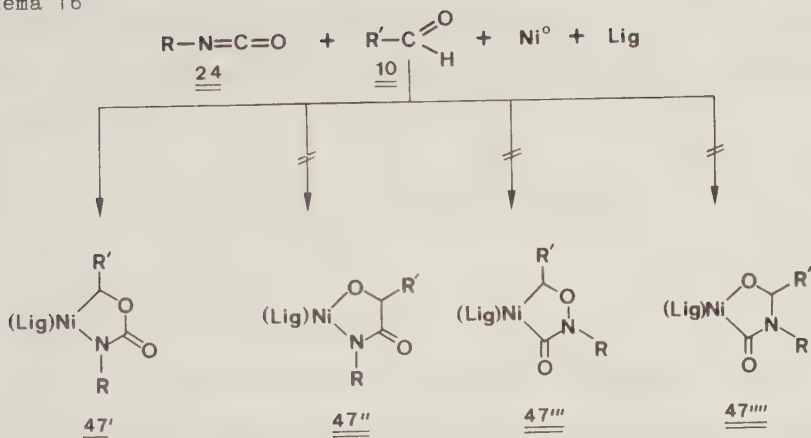
In Kapitel 3.1 konnte gezeigt werden, daß es möglich, ist CO₂ und Benzaldehyd (10a) an Ni⁰ zum Dioxonickelacyclopentanon 8 zu kuppeln. Daher ist als nächstes der Versuch unternommen worden, Aldehyde auch mit Isocyanaten am Ligand-Nickel(0)-System umzusetzen.

Hierzu wird (TMEDA)Ni-η²-(C₆H₅CHO) (7) in THF bei -78°C mit Phenylisocyanat (24a) vermischt und langsam auf 20°C erwärmt. Hierbei entsteht der ockerfarbene Feststoff 47a.



Das IR-Spektrum (KBr) weist eine starke Bande bei 1643 cm⁻¹ auf, die einer C=O-Gruppe zuzuordnen ist. Daneben sind noch die Banden für TMEDA und einen monosubstituierten Aromaten zu erkennen. Die Werte der Elementaranalyse bestätigen erneut, daß die angestrebte Kupplung zu einer 1/1/1/1-Verbindung aus 10a, 24a, TMEDA und Ni⁰ eingetreten ist. Setzt man voraus, daß die Reaktion an der C=N-Doppelbindung des Isocyanats stattgefunden hat, so sind prinzipiell wiederum vier in Schema 16 aufgeführte alternative 1/1-Kupplungsprodukte zu formulieren.

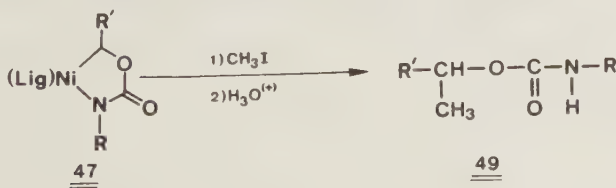
Schema 16



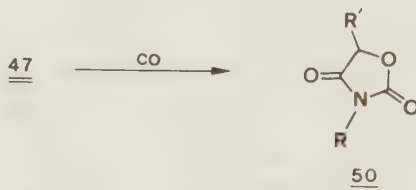
Der Strukturvorschlag 47'''' entspricht dem Kupplungsprodukt von Hexafluoraceton mit Hexafluorpropylidenimin⁶⁵⁾ am Ni⁰, während 47' dem Metallacyclus 8 aus CO₂ und Benzaldehyd ähnelt. Zur Strukturabsicherung wurden chemische Umsetzungen herangezogen. So liefert die Hydrolyse mit 1 N Schwefelsäure erwartungsgemäß den N-Phenylcarbaminsäurebenzylester (48a).



Auch die Verbindungen vom Typ 47 sind Reaktionen mit Elektrophilen zugänglich. So entsteht nach der Umsetzung von 47a mit Methyljodid (18) und nachfolgender Hydrolyse der C-methylierte Carbaminsäurebenzylester 49a.



Läßt man auf den in THF suspendierten Komplex 47a Kohlenmonoxid (1 bar) einwirken, so entsteht unter CO-Einschiebung und reduktive Eliminierung 1,3-Oxazolidin-2,4-dion 50a.

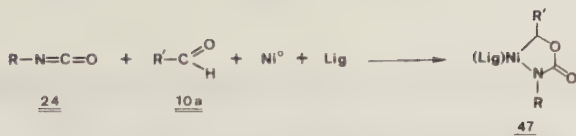


Diese Ergebnisse sind nur mit dem Strukturvorschlag 47' und nicht mit den dazu alternativen Vorschlägen 47'', 47''' und 47'''' in Einklang zu bringen.

Auch die Oxazanickelacyclopentanonsynthese kann ausgehend von Benzaldehyd (10a), (CDT)Ni (9) bzw. (COD)₂Ni (17), TMEDA und Phenylisocyanat (24a) in einer "Eintopfreaktion" realisiert werden. Zur Kupplung von Benzaldehyd (10a) können neben 24a sowohl andere aromatische als auch aliphatische Isocyanate verwendet werden. Nicht nur die chelatisierend wirkenden Liganden bipy und TMEDA, sondern auch der einzähnige, sterisch anspruchsvolle⁶⁶⁾ Ligand Tricyclohexylphosphan (TCP) (51) kann zur Metallacyclensynthese eingesetzt werden (Tab. 7).

Die unterschiedliche Wirkung von TCP im Vergleich zu TMEDA zeigt sich auch deutlich in der andersartigen C=O-Bandenlage (TCP-Komplex 47f 1558 cm⁻¹, TMEDA-Komplex 47a 1643 cm⁻¹).

Tabelle 7

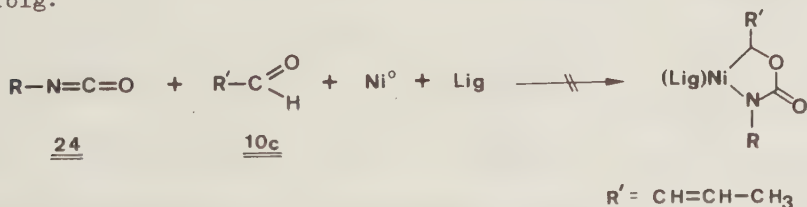


Komplex	R	Lig	Ausb. (%)	IR (KBr) $\nu_{\text{C}=\text{O}}$ (cm^{-1})
<u>47a</u>	C_6H_5	TMEDA	83	1643
<u>47b</u>	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	TMEDA	92	1646
<u>47c</u>	CH_3	TMEDA	69	1641
<u>47d</u>	C_6H_5	bipy	81	1640
<u>47e</u>	$\text{p-CH}_3\text{C}_6\text{H}_4$	bipy	83	1644
<u>47f</u>	C_6H_5	TCP	78	1558

5.3.2 Variation des Aldehyds

In weiteren Versuchen wurde untersucht, ob es möglich ist auch andere Aldehyde als Benzaldehyd mit Isocyanaten zu Nickelaheterocyclen umzusetzen.

Zunächst wurde Crotonaldehyd (10c) eingesetzt, jedoch ohne Erfolg.



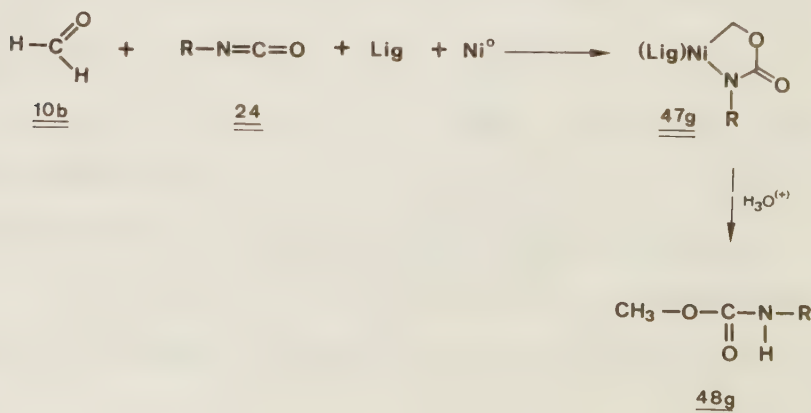
Die Experimente mit Formaldehyd (10b) erwiesen sich als besonders schwierig, führten zeigten aber letztlich doch zum Ziel.

Der wasserfreie monomere Formaldehyd wird durch Depolymerisa-

tion von Paraformaldehyd hergestellt⁶⁷⁾; er polymerisiert jedoch wieder rasch unter dem Einfluß von Basen. Zum anderen werden Isocyanate sowohl durch Basen als auch durch Nickel(0)-Verbindungen⁶³⁾ trimerisiert. In einer Vielzahl von Versuchen wurden zunächst Bedingungen für die 1/1-Kupplung von monomerem Formaldehyd (10b) mit Phenylisocyanat (24a) an Ni^0 und TMEDA als Ligand erarbeitet.

Der Paraformaldehyd wird in kleinen Mengen bei 200°C depolymerisiert und mit einem Argonstrom in eine Lösung von TMEDA (5) und $(\text{CDT})\text{Ni}$ (9) ($\frac{5}{9} = 1/1$) in THF bei -15°C enthält. Mit Hilfe einer Dosierpumpe wird nun kontinuierlich die Isocyanatlösung zugegeben. Der erhaltene Feststoff wird abgetrennt und IR-spektroskopisch untersucht. Das Spektrum liefert Hinweise, ob die angestrebte Kupplung zum Oxazanickelacyclopentanon 47g ($\nu_{\text{C=O}}$ 1735 cm^{-1}) stattgefunden hat oder ob im Reaktionsgemisch noch weiterhin Paraformaldehyd ($\nu_{\text{C-O}}$ 1100 cm^{-1}) neben Isocyanat-säureester 28a ($\nu_{\text{C=O}}$ 1708 cm^{-1}) enthalten ist. Die Hydrolyse liefert N-Phenylcarbamidsäuremethylester (48g) (Schema 17).

Schema 17

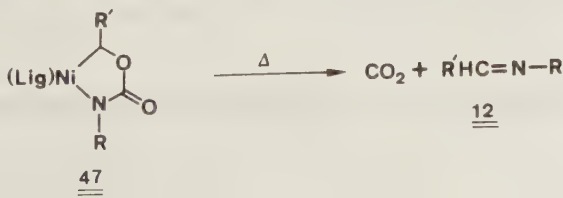


5.3.3 Zum Kupplungsmechanismus

Es wurde gezeigt, daß Imine, Azobenzol und Aldehyde mit Isocyanaten am Lig-Ni^0 -System zu Metallacyclen umgesetzt werden können. Die Kupplungsreaktion ist durch Zugabe des Isocyanats zu den entsprechenden π -Komplexen möglich. Andererseits ist auch ein Ni^0 -Isocyanat-Komplex⁵²⁾ bekannt, der jedoch keinen chelatisierenden Liganden wie TMEDA oder bipy, die die Kupplung ermöglichen, enthält. TMEDA als Ligand führt, wie in Kapitel 4.2 beschrieben, zur "Kopf-Schwanz"-Verknüpfung zweier Isocyanatmoleküle. Daraus läßt sich schließen, daß die Kupplung durch eine primäre π -Komplexierung des Aldehyds eingeleitet wird, worauf sich dann die Ausbildung des Metallacyclus mit dem Isocyanat anschließt.

5.3.4 Thermisches Verhalten der Oxazanickelacyclopentanone

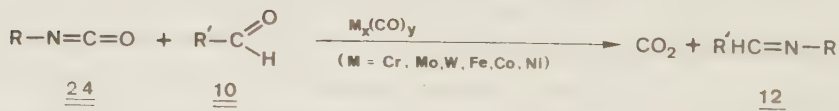
Die aus Aldehyden und Isocyanaten leicht zugänglichen Oxazanickelacyclopentanone 47 erweisen sich als eine thermisch nicht allzu stabile Verbindungsklasse. Im Festzustand erfolgt bei ca. 130°C Zersetzung unter Gasentwicklung. Die geringe Stabilität wird weiterhin durch die massenspektrometrische Untersuchung belegt, da Molekülpeaks nicht beobachtet werden. Als Zerfallsprodukte werden neben den M^+ -Peaks der Edukte noch der M^+ -Peak der Imine aufgefunden. In Übereinstimmung hiermit liefert die Thermolyse von 47a bei 120°C in o-Xylol neben CO_2 das N-Benzylidenanilin (12a).



Die thermische Spaltung von 47a zu CO_2 und dem Imin läßt sich auch IR-spektroskopisch (KBr) verfolgen. Die für 47a typische C=O-Bande bei 1643 cm^{-1} verschwindet beim Erwärmen auf 100°C langsam, wobei gleichzeitig die für CO_2 typische Bande bei 2349 cm^{-1} auftritt. Im weiteren Verlauf der Thermolyse treten dann auch die Banden für das Imin 12a ($\nu_{\text{C=N}} 1624\text{ cm}^{-1}$) auf.

Eine Literaturrecherche ergab, daß für die Herstellung von Iminen aus Aldehyden und Isocyanaten einige Beispiele angegeben sind. So beschreiben Staudinger und Endle⁶⁸⁾ bereits 1917 die Umsetzung von p-Dimethylaminobenzaldehyd mit Phenylisocyanat bei 196°C im Bombenrohr zum entsprechenden Imin. Die drastischen Reaktionsbedingungen zur Synthese von N-Benzylidenanilin (12a) (170°C , Ausb. 66%)⁶⁹⁾ können durch den Zusatz katalytischer Mengen Metallcarbonylverbindungen⁷⁰⁾ (z. B. $\text{Co}_2(\text{CO})_8$) (Schema 18) erheblich gemildert werden. Die Ausbeute steigt auf ca. 90 %.

Schema 18



Im Rahmen von kinetischen Messungen zu dieser Katalyse formulierten Hubert et al.⁷¹⁾ als zentrale Zwischenstufe einen fünf-gliedrigen Metallacyclus vom Typ der Oxazanickelacyclopentanone 47, den sie jedoch nicht isolieren konnten.

Da, wie aufgezeigt, die Komplexe 47 bei der Thermolyse unter

Abspaltung von CO_2 Imine bilden, lag es nahe zu untersuchen, ob

- a) insbesondere auch carbonylfreie Lig-Ni^{O} -Systeme die Iminbildung zu katalysieren vermögen;
- b) Verbindungen vom Typ 47 als Zwischenstufen angesehen werden können.

In orientierenden Vorversuchen wurden Zimtaldehyd (10d), Phenylisocyanat (24a), $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (17) und Triphenylphosphan (TPP) (52) (Molverhältnis 10d/24a/17/52 = 20/20/1/2) bei -78°C in Xylol vermischt und auf 20°C erwärmt. Nach 17 stündiger Reaktionszeit waren 30% der theoretischen Menge an CO_2 entstanden, d. h. es sind 7 der 20 möglichen Katalysezyklen durchlaufen worden.

Um die in den weiteren Versuchen erhaltenen Ergebnisse mit denen von Hubert et al.⁷¹⁾ vergleichen zu können, wird unter den folgenden Standardbedingungen gearbeitet:

$T = 120^\circ\text{C}$

Lösungsmittel: o-Xylol

Phenylisocyanat / Benzaldehyd / Kat = 125 / 500 / 1

Die CO_2 -Entwicklung wird an der Gasbürette verfolgt und die entstandene, durch Sublimation gereinigte, N-Benzylidenanilinmenge gravimetrisch bestimmt. Als Ni^{O} -Verbindung wird $(\text{COD})_2\text{Ni}$ eingesetzt. Alle Komponenten werden bei -78°C zusammengegeben und anschließend erwärmt.

Von tertiären Aminen ist bekannt, daß sie Isocyanate derart

aktivieren, daß die Trimerisation erfolgt (vgl. Kap. 4.1). Jedoch bewirkt der Zusatz von TMEDA zu einer Mischung von Isocyanat und Aldehyd trotz längerer Laufzeit keine Iminbildung (Versuch 1, Tab. 8).

Die beim Einsatz von verschiedenen Katalysatoren erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 8 zusammengefaßt.

Tabelle 8

Versuch	Katalysator	Ni ⁰ /Lig	Reaktionszeit	Ausbeute	
			(h)	(% <u>12a</u>)	(<u>12a</u> /Ni)
1	TMEDA	-	68	-	-
2	(TPP) ₂ Ni(CO) ₂		21	70	88
3	(COD) ₂ Ni		68	86	107
4	(COD) ₂ Ni/TMEDA	2/1	18	72	90
5	(COD) ₂ Ni/TMEDA	1/1	18	59	74
6	(COD) ₂ Ni/(C ₃ H ₇) ₃ N	1/1	18	89	112
7	(COD) ₂ Ni/(C ₃ H ₇) ₃ N	1/2	18	85	106
8	(COD) ₂ Ni/TPP	1/2	2,5	90	113
9	(COD) ₂ Ni/TCP	1/1	3	87	109
10	(COD) ₂ Ni/TCP	1/2	3	93	116
11	(COD) ₂ Ni/DABCO	1/1	2	99	124
12	(COD) ₂ Ni/C ₅ H ₅ N	1/1	2	94	117
13	(COD) ₂ Ni/C ₅ H ₅ N	1/2	2	93	116

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß das von Hubert et al.⁷¹⁾ als Nickelkatalysator verwendete $(\text{TPP})_2\text{Ni}(\text{CO})_2$ (53) nur mäßige katalytische Eigenschaften aufweist. Etwas besser ist schon $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (17) ohne den Zusatz eines weiteren Liganden (Versuch 3). Wird als Ligand TMEDA (5) ($\frac{5}{17} = 0,5/1$) zugesetzt, so nimmt die Iminausbeute ab. Dieser Effekt verstärkt sich noch, wenn $\frac{5}{17} = 1/1$ eingesetzt wird. Dagegen zeigt eine Zugabe von Tripropylamin in unterschiedlichen Mengen keinen großen Einfluß auf die Reaktion. Als für die Katalyse günstige Liganden erweisen sich TPP, TCP, DABCO und Pyridin, die eine nahezu quantitative Umsetzung innerhalb von weniger als drei Stunden ermöglichen.

Nachdem feststand, daß carbonylfreie Lig-Ni^0 -Systeme die Iminbildung zu katalysieren vermögen, wurde getestet, ob der durch Kupplung von Benzaldehyd und Phenylisocyanat hergestellte Nickelacyclus 47f ($\text{Lig} = \text{TCP}$) einen Zwischenkomplex der Katalyse darstellt. Wird 47f unter den Standardbedingungen als Katalysator eingesetzt, so kann nach nur einstündiger Reaktionsdauer schon mehr als 90% der theoretischen CO_2 -Menge aufgefangen werden. Das Imin 12a wurde in 95%iger Ausbeute isoliert. Dieses bedeutet, daß von den theoretisch möglichen 125 Katalysezyklen 119 durchlaufen wurden.

Im folgenden wird der Versuch unternommen, aus den in der Literatur diskutierten Reaktionsfolgen und den vorliegenden Resultaten ein Reaktionsschema aufzustellen (Schema 19) .

Der Katalysecyclus läßt sich ausgehend vom Lig-Ni^0 -System A durch zwei alternativen Reaktionsfolgen formulieren.

dem Aldehyd zum π -Komplex D (isoliert mit z. B. Lig = TMEDA²⁷), welcher nun entweder mit im Überschuß vorhandenem Aldehyd unter C-C-Verknüpfung den Komplex E (Lig = bipy^{27,73}) oder den Fünfring 47 liefert. Die im Schema aufgeführten Metallakomplexe 32, C und E führen im Katalysezyklus zum Reaktionsabbruch.

Für die Iminbildung aus dem Oxazanickelacyclopentanon 47 sind wiederum zwei Reaktionsfolgen denkbar. Zum einen (c) erfolgt zunächst eine Decarboxylierung⁷¹) unter Bildung des Imin-Komplexes F (isoliert mit z. B. Lig = TMEDA²⁹), welcher nun unter Freisetzung des Imins 12 das (Lig)Ni⁰-System A regeneriert.

Von Verbindungen des Typs F ist, wie in den Abschnitten 3.2 und 5.1 diskutiert, bekannt, daß sie sowohl mit CO₂ zu den Nickelkomplexen 14, als auch mit einem im Überschuß vorhandenem Isocyanat 24 zum Komplex 37 kuppeln können. Eine Iminbildung aus 47 über F ist somit unwahrscheinlich.

Zu favorisieren ist hingegen die Bildung von 12 aus 47 durch eine reduktive Eliminierung, die zum 1,3-Oxazetidinon 54 führt (d). Diese schon von Staudinger als Zwischenstufe postulierten Verbindungen zerfallen leicht zu CO₂ und dem Imin 12⁶⁸).

Das vorstehende Reaktionsschema basiert auf isolierten und charakterisierten Nickelverbindungen mit wechselnden Liganden. Abweichend hiervon lassen sich darüber hinaus noch andere Mechanismen diskutieren, von denen hier zwei vorgestellt werden sollen. Sie beruhen auf in der Literatur beschriebenen ähnlichen Reaktionen. Es sei angemerkt, daß sie jedoch nicht durch weitere

experimentelle Untersuchungen abgesichert sind; sie sollen vielmehr nur andeuten, daß eine Festlegung auf "den" Mechanismus trotz isolierter Zwischenkomplexe schwierig ist.

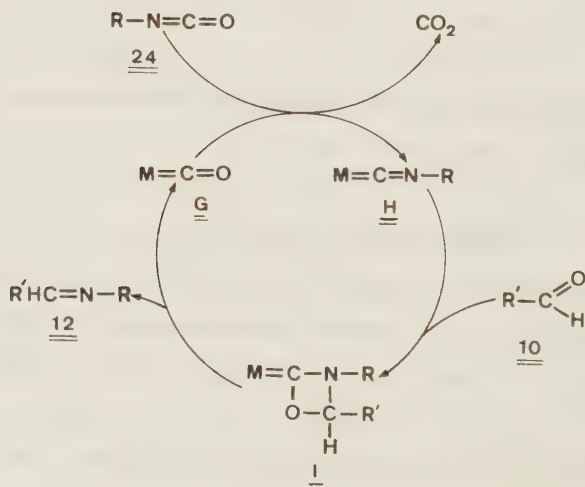
Isocyanate liefern durch Metallcarbonylverbindungen katalysiert unter CO_2 -Abspaltung Carbodiimide, wofür Ulrich et al.⁵⁸⁾ die in Schema 20 aufgeführte Reaktionsfolge vorschlagen:

Schema 20



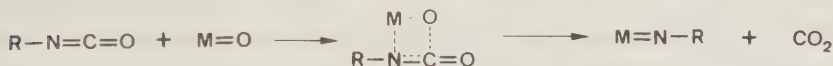
Überträgt man diese Ergebnisse auf die Übergangsmetallkatalysierte Iminbildung aus Isocyanaten und Aldehyden, so läßt sich Schema 21 aufstellen.

Schema 21



So reagiert der Carbonylkomplex G mit dem Isocyanat unter CO_2 -Abspaltung zu dem Isocyanidkomplex H. Eine anschließende Addition des Aldehyds liefert das 1,3-Oxazetidin I, worauf unter Freisetzung des Imins der Komplex G regeneriert wird. Hiermit im Einklang steht die von Hubert et al.⁷¹⁾ durch Markierungsexperimente gefundene Beobachtung, daß das Kohlenstoffatom des abgespaltenen CO_2 nicht aus dem Aldehyd, sondern aus dem Isocyanat stammt. Gegen diesen Vorschlag sprechen jedoch die in dieser Arbeit abgesicherten Ergebnisse (vgl. Kap. 5.3.4), daß carbonylfreie Ni^0 -Komplexe bessere Katalysatoren sind.

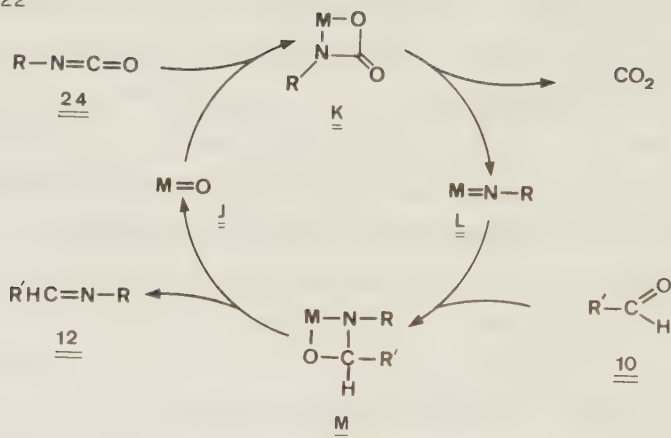
Der zweite Mechanismusvorschlag stützt sich auf die Beobachtung von Volpin et al.⁷⁴⁾, daß Phenylisocyanat bei der Reaktion mit Übergangsmetallsauerstoffverbindungen unter CO_2 -Abspaltung Imidokomplexe bildet. Die Autoren postulieren folgenden Reaktionsablauf:



In Analogie hierzu läßt sich für die Aldehyd/Isocyanat-Reaktion Schema 22 aufstellen.

Der Startkomplex J reagiert mit dem Isocyanat zu K, der unter CO_2 -Abspaltung den Imidokomplex L liefert. Mit dem Aldehyd entsteht dann die Metallaverbindung M, die unter Freisetzung des Imins J regeneriert.

Schema 22



Um die Gültigkeit der vorgestellten Mechanismen nachzuweisen, müßten noch weitere Experimente durchgeführt werden, worauf jedoch verzichtet wurde.

Bisher konnte gezeigt werden, daß Imine, Aldehyde und Azobenzol am $Lig-Ni^0$ -System mit den Heterokumulenen CO_2 und Isocyanat unter 1/1-Kupplung zu Nickelaheterocyclen umgesetzt werden können. Jetzt galt es zu prüfen, ob dieses Verknüpfungsprinzip auch auf C=C-Doppelbindungen, wie in 1,2-Dienen oder Alkenen, ausgedehnt werden kann.

5.4 Kupplungsreaktionen von Isocyanaten am $Lig-Ni^0$ -System mit 1,2-Dienen

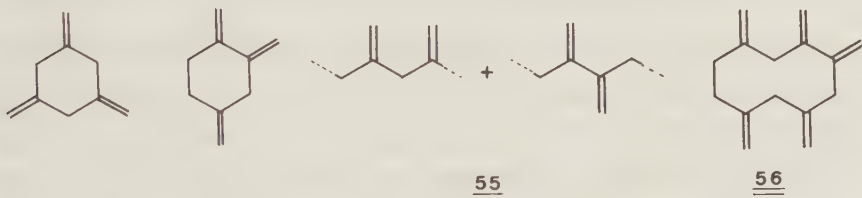
5.4.1 Reaktionsverhalten der 1,2-Diene

Wie schon in Kap. 4.2 aufgeführt, ist es möglich, Isocyanate mit Alkinen am $Lig-Ni^0$ -System in einer stöchiometrischen Reaktion

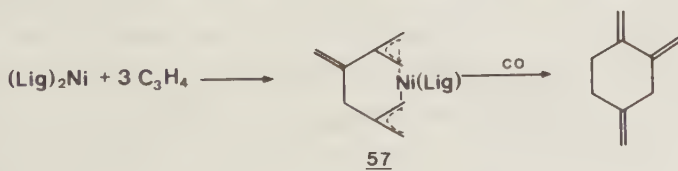
zum Azanickelacyclopentenon 35⁶²⁾ oder katalytisch zu 1,2-Dihydropyridonen 34⁶¹⁾ umzusetzen.

Im molekularen Aufbau sind die 1,2-Diene den Alkinen relativ ähnlich, beide enthalten sp-hybridisierte Kohlenstoffatome, was sich auch im Reaktionsverhalten widerspiegelt. So werden 1,2-Diene sowohl thermisch, als auch unter dem Einfluß von Übergangsmetallen oligo- und polymerisiert⁷⁵⁾ (Abb. 4). Nickelkomplexe nehmen hierbei eine herausragende Stellung ein. Allen polymerisiert an π -Allylnickelkomplexen zu 1,2-Polyallen⁷⁶⁾ 55 und unter dem Einfluß von $(\text{COD})_2\text{Ni}$ entsteht überwiegend die cyclische Verbindung 56⁷⁷⁾.

Abb. 4

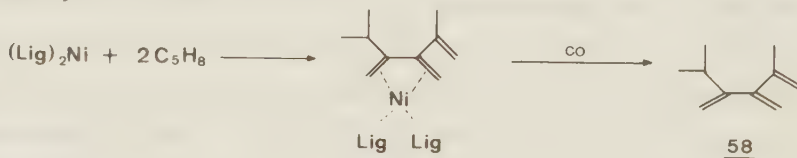


Durch den Einsatz geeigneter Liganden gelang es Zwischenstufen dieser Reaktionsfolgen zu isolieren^{32,78)}. Bei der Umsetzung von Allen mit $(\text{Lig})_2\text{Ni}$ konnte unter Zusatz von TCP 57 abgefangen⁷⁹⁾ und die Struktur röntgenographisch bestimmt werden⁸⁰⁾.



Wird anstelle von Allen 3-Methyl-1,2-butadien eingesetzt, so entsteht das offenkettige Produkt 58, wofür der in Schema 23 aufgeführte Reaktionsablauf angegeben wird⁸¹⁾.

Schema 23

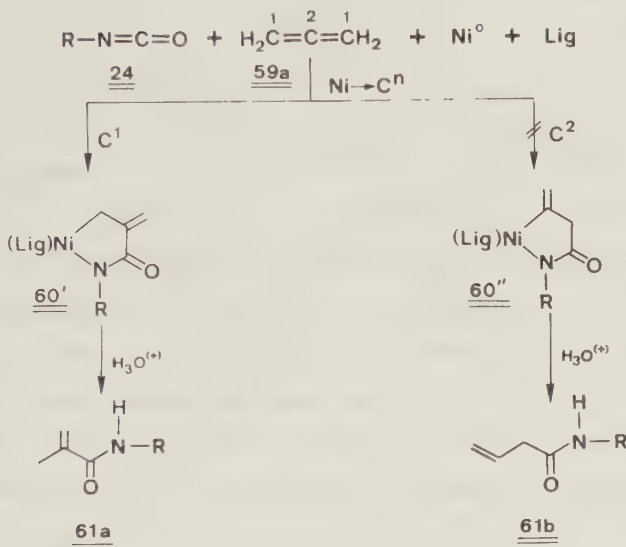


5.4.2 mit Allen

Um bei der 1/1-Kupplungsreaktion zwischen Isocyanaten und Allen deren schon mehrfach beschriebene nickelinduzierte Oligomerisation weitgehend zu unterdrücken, erwies sich folgende Verfahrensweise als besonders günstig. Phenylisocyanat (24a), Allen (1,2-Propadien) (59a), TMEDA (5) und (CDT)Ni (9) wurden im Molverhältnis 1/1,5/1/1 in THF bei -78°C vermischt und langsam auf -10°C erwärmt. Der entstandene Feststoff 60 weist im IR-Spektrum Banden bei 1566 und 1577 cm^{-1} auf und zersetzt sich bei 174°C . Die Elementaranalyse für 60 deutet darauf hin, daß auch hier ein Produkt aus 24a, 5, 59a und Nickel im Verhältnis 1/1/1/1 vorliegt.

Im Allen liegen unterschiedlich hybridisierte Kohlenstoffatome vor, an denen die Verknüpfung mit dem Isocyanat eintreten kann. Es ergeben sich somit zwei regioisomere Kupplungsprodukte 60' ($\text{Ni} \rightarrow \text{C}^1$) und 60'' ($\text{Ni} \rightarrow \text{C}^2$) (Schema 24).

Schema 24



Die bei der Hydrolyse entstehenden Produkte liefern Hinweise auf die Richtung der Kupplungsreaktion. So entsteht durch Umsetzung von 60 mit verd. Schwefelsäure das Methacrylsäureanilid (61a), was dem Strukturvorschlag 60' entspricht und 60'' widerlegt. Letzteres sollte 61b liefern. Dieses bedeutet, daß die Ausbildung der C-C-Bindung zwischen dem sp-hybridisierten, somit nucleophil wirkenden Kohlenstoff des Allens und dem elektrophilen Kohlenstoff der C=O-Gruppe des Isocyanats erfolgt. Die Ausbildung eines konjugierten Systems unterstützt noch diese Regioisomerenbildung.

Die hier beobachtete Verknüpfungsrichtung ist auch bei der Addition von Chlorsulfonylisocyanat an substituierte 1,2-Diene festgestellt worden, wobei auch das C² des 1,2-Diens mit der C=O-

Gruppe des Isocyanats eine Bindung eingeht⁸²⁾.

Schema 25

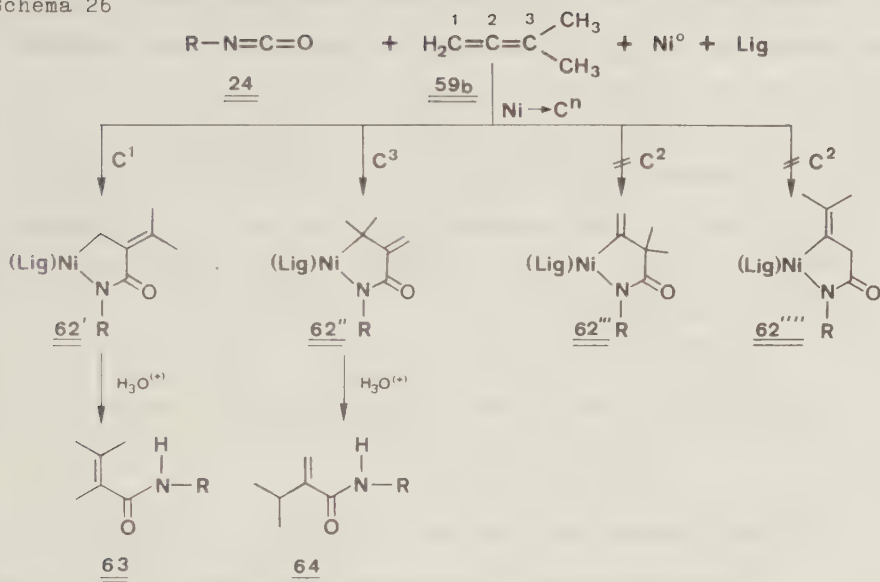


Die Ausbeute an 60 mit TMEDA als Ligand beträgt nur 43%. Der Wechsel zum Chelatbildner bipy bewirkt keine Ausbeutesteigerung, sondern führt hauptsächlich zu Oligomeren der Edukte 24a und 59a. Es wurden daher in den weiteren Versuchen substituierte 1,2-Diene, wie 3-Methyl-1,2-butadien und 1,2-Butadien, die an Übergangsmetallverbindungen nicht so leicht oligomerisieren⁸³⁾, eingesetzt.

5.4.3 mit 3-Methyl-1,2-butadien

Wird (CDT)Ni (9), 3-Methyl-1,2-butadien (1,1-Dimethylallen) (59b), TMEDA (5) und Phenylisocyanat (24a) im Molverhältnis 1/1,5/1/1 bei -78°C vermischt und langsam auf -15°C erwärmt, so entsteht ein orangeroter diamagnetischer Feststoff 62a. Eine starke Bande im IR-Spektrum bei 1570 cm⁻¹ kann einer C=O-Gruppe zugeordnet werden. Diese Bandenlage entspricht derjenigen, die man auch für den Nickelaufünfring 35 beobachtet, der aus 24a und Diphenylacetylen am Lig-Ni⁰-System hergestellt wird⁶²⁾. Auch in diesem Falle legen die Ergebnisse der Elementaranalyse eine 1/1-C-C-Verknüpfung von 59b mit 24a nahe.

Schema 26



Während beim Einsatz von Allen nur zwei regioisomere Produkte zu formulieren waren, sind im Falle des 3-Methyl-1,2-butadiens (59b) vier unterschiedliche Azanickelacyclopentanone möglich (Schema 26). Bei der Kupplung gemäß $\text{Ni} \rightarrow \text{C}^2$ kann die Verknüpfung zu 62''' und 62'''' führen, je nachdem ob das Isocyanat mit dem C^1 oder dem C^3 des 1,2-Diens eine Bindung eingeht.

Die Hydrolyseprodukte des Komplexes 62a geben Aufschluß über die Art der eingetretenen Reaktion. Es entstehen zwei Amide im Molverhältnis 92/8, das 2,3-Dimethyl-2-butensäureanilid (63a) und das 2-Isopropylacrylsäureanilid (64a) die den Nickelaufnfringen 62' bzw. 62'' entsprechen. Für das Vörliegen der Komplexe 62''' und 62'''' finden sich unter den Hydrolyseprodukten keine Hinweise. Dieses bedeutet, daß auch hier, wie schon beim Allen, die Kupplung nur zwischen dem C^2 des 3-Methyl-1,2-butadiens und der

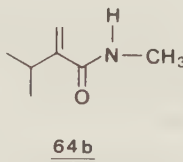
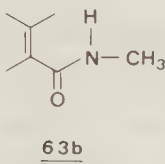
Carbonylgruppe des Isocyanats unter Ausbildung eines konjugierten Systems eintritt; jedoch entstehen durch die Substitution des Allens zwei Isomere.

Im Gegensatz zum Allen ist es beim 3-Methyl-1,2-butadien möglich, auch bipy als Liganden einzusetzen, wobei der Komplex 62b entsteht. Die Hydrolyse dieses Nickelacyclus liefert 63a und 64a nun im Molverhältnis 87/13.

Daß die C-C-Verknüpfung bevorzugt zu 62' und nicht zu 62'' führt, kann folgende Gründe haben:

- a) eine starke sterische Wechselwirkung zwischen den beiden Methylgruppen des 3-Methyl-1,2-butadiens (59b) in 62'' mit den am Nickel komplexierten Liganden. TMEDA ist hierbei, wie Molekülmodelle zeigen, sterisch anspruchsvoller als bipy;
- b) die Ausbildung der thermodynamisch bevorzugten Ni-C_{prim.}- in 62' gegenüber einer Ni-C_{tert}-Bindung in 62'';
- c) die dem C-C-Kupplungsschritt vorgelagerte Komplexierung des 3-Methyl-1,2-butadiens (59b) am Lig-Ni⁰-System über die unsubstituierte C=C-Doppelbindung⁷⁸⁾;
- d) der, wie an Molekülmodellen gut erkennbar, an der weniger substituierten Doppelbindung erfolgende Kupplungsschritt zwischen den Edukten 59b und 24a.

Bei den bisher diskutierten Versuchen wurde als Isocyanatkomponente nur Phenylisocyanat (24a) eingesetzt. Es ist jedoch auch möglich, Methylisocyanat (24c) mit 3-Methyl-1,2-butadien an Nickel(0) und TMEDA als Liganden zu 62c umzusetzen. Die Hydrolyse liefert wiederum nur zwei Amide 63b und 64b im Molverhältnis 88/12.

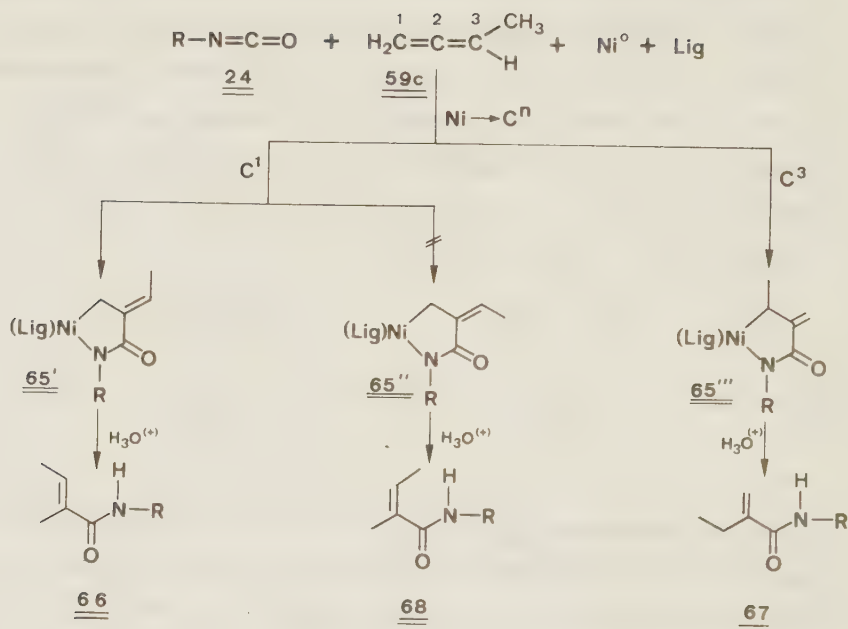


In den Komplexen 60 und 62 ist eine Allylstruktur enthalten, die jedoch als η^1 - und nicht als η^3 -Anordnung formuliert wird. Für das Vorliegen einer η^1 -Allyl-Struktur spricht, daß z. B. in 62a eine C=C-Doppelbindungsbande bei 1632 cm^{-1} im IR-Spektrum auftritt.

5.4.4 mit 1,2-Butadien

Berücksichtigt man die beim Allen (59a) und 3-Methyl-1,2-butadien (59b) aufgefundene 1/1-C-C-Verknüpfungsart zu 60 und 62, bei denen in α -Stellung zur C=O-Gruppe jeweils eine exo-Methylengruppe entsteht, so sind auch beim Einsatz von 1,2-Butadien (Methylallen) (59c) analoge Strukturen zu erwarten. Neben der Möglichkeit der Regioisomerenbildung ist darüber hinaus noch deren Stereochemie zu berücksichtigen, woraus sich drei Nickelaheterocyclen ableiten lassen (Schema 27).

Schema 27

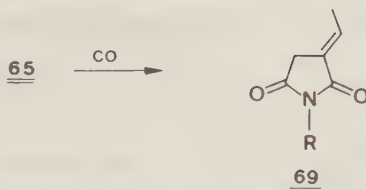


Die Hydrolyseprodukte des bei Umsetzung von Phenylisocyanat (24a), (CDT)Ni (9), TMEDA (5) und 1,2-Butadien (59c) entstehenden Komplexgemisches 65a liefern Rückschlüsse auf die Zusammensetzung.

Hierbei entsteht neben (E)-2-Methyl-2-butensäureanilid (66) (aus 65a') noch 2-Ethylacrylsäureanilid (67) (aus 65a''') im Molverhältnis 95/5. Hinweise auf die Bildung von 65a'', das durch Hydrolyse (Z)-2-Methyl-2-butensäureanilid (68) ergeben sollte, konnten nicht gefunden werden.

Einen weiteren Beweis für eine Verknüpfung gemäß 65' liefert die Umsetzung mit CO (1 bar), die zum (E)-3-Ethyliden-1-phenyl-

2,5-pyrrolidindion (69) führt.



Ob, wie schon beim 3-Methyl-1,2-butadien (59b) dargelegt, auch hier ein Einfluß der Liganden auf die Regioisomerenverteilung beim Wechsel von TMEDA zu bipy auftritt, wurde ermittelt. Es stellte sich heraus, daß sich beim Einsatz von bipy das Isomerenverhältnis der durch Hydrolyse von 65b erhaltenen Amide 66 und 67 von 95/5 auf 74/26 änderte.

Bisher erfolgte die Komplexherstellung immer durch Vermischen der Komponenten bei -78°C und anschließendem langsamen Erwärmen. Zur Überprüfung, ob die Zugabe des Isocyanats bei höherer Reaktionstemperatur einen Einfluß auf die Isomerenverteilung hat, werden 59c, der Ligand und 9 vermischt und das Isocyanat 24a während 2 Stunden langsam bei der jeweiligen Reaktionstemperatur zudosiert. Die isolierten Komplexgemische werden hydrolysiert und das Isomerenverhältnis anhand der hieraus entstehenden Amide 66 und 67 ermittelt. Die in diesem Zusammenhang gefundenen Werte sind in Tabelle 9 aufgeführt.

Tabelle 9

Versuch	Ligand	Reaktionstemperatur	<u>66</u>	:	<u>67</u>
1	TMEDA	-78°C → -10°C	95		5
2	TMEDA	- 40°C	92		8
3	TMEDA	- 20°C	86		14
4	TMEDA	- 2°C	84		16
5	bipy	-78°C → -20°C	74		26
6	bipy	- 40°C	71		29
7	bipy	- 2°C	- *		- *

* keine C-C-Kupplung zu 65

Aus der Tabelle ist zu entnehmen:

- a) Unabhängig von Temperatur und Ligand dominiert das Isomere 65'.
- b) Mit der Erhöhung der Reaktionstemperatur nimmt die Regio-selektivität ab.

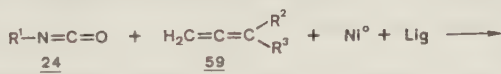
Eine Erklärung für die bevorzugte Bildung von 65' ergibt sich auch aus Betrachtungen an Molekülmodellen. So tritt die Methylgruppe des in 65''' fixierten 1,2-Butadiens mit den Methylgruppen des Liganden TMEDA in starke Wechselwirkung, die beim Liganden bipy geringer ist.

In gleicher Weise wird verständlich, daß die stereochemisch

einheitliche Bildung von 65' gegenüber 65'' bevorzugt ist (Wechselwirkung zwischen dem Methylrest des 1,2-Butadiens und der C=O-Gruppe des Isocyanats in 65').

Die im Rahmen dieser Arbeit aus Isocyanaten und 1,2-Dienen am Lig-Ni⁰-System hergestellten Azanickelacyclopentanone sind in Tabelle 10 zusammengestellt:

Tabelle 10



Komplex	R ¹	R ²	R ³	Lig	Ausb. (%)	IR(KBr) ν _{C=O} (cm ⁻¹)
<u>60</u>	C ₆ H ₅	H	H	TMEDA	43	1566/1577
<u>62a</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	TMEDA	67	1570
<u>62b</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	CH ₃	bipy	44	1579
<u>62c</u>	CH ₃	CH ₃	CH ₃	TMEDA	35	1571
<u>65a</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	H	TMEDA	58	1556/1578
<u>65b</u>	C ₆ H ₅	CH ₃	H	bipy	69	1581

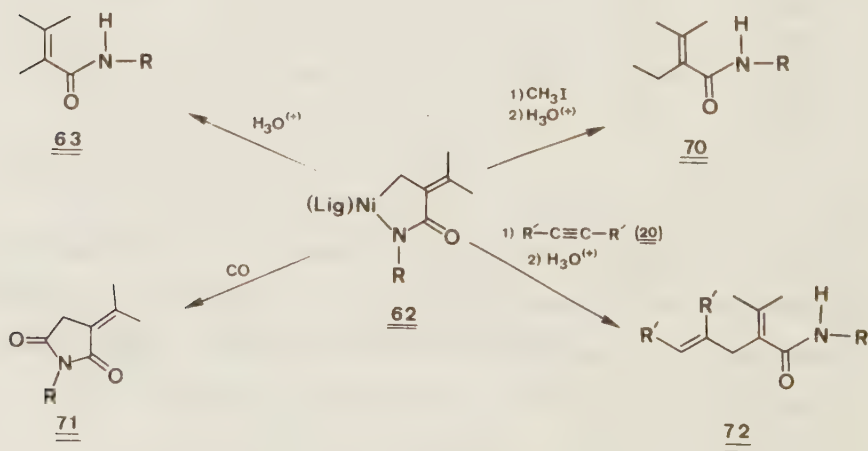
Demnach können durch 1/1-C-C-Kupplung von Isocyanaten mit 1,2-Dienen am Ligand-Ni⁰-System verschiedenartige Metallacyclen hergestellt werden, deren Reaktionsverhalten, insbesondere im Hinblick auf die präparative Nutzung, zu untersuchen war.

5.4.5 Reaktionen des Azanickelacyclopentanons 62a

Im vorhergehenden Kapitel wurde schon die Hydrolyse des Metal-lacyclus 62a beschrieben. Hierbei entstehen die Amide 2,3-Dime-thyl-2-butensäureanilid (63a) und 2-Isopropylacrylsäureanilid (64a) im Molverhältnis 92/8. Daraus kann geschlossen werden, daß auch die Isomeren 62a' und 62a'' in diesen Anteilen vorliegen. Zur Vereinfachung wird in den folgenden Reaktionen nur auf Pro-dukte eingegangen, die sich von dem überwiegend vorliegenden Iso-meren 62a' ableiten lassen.

Die Nickel-Kohlenstoff- σ -Bindung in 62a ist weiteren Reaktio-nen mit Elektrophilen zugänglich. So liefert 62a nach der Umset-zung mit Methyljodid und anschließender Hydrolyse 2-Ethyl-3-me-thyl-2-butensäureanilid (70) (Schema 28).

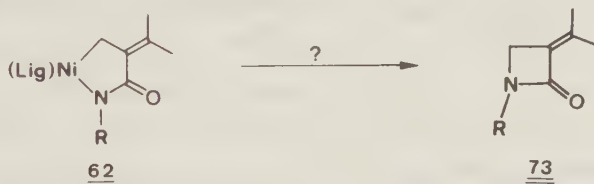
Schema 28



In Übereinstimmung hiermit führt die Einwirkung von Kohlenmonoxid (1 bar) auf 62a zum 3-(1-Methyl)ethyliden-1-phenyl-2,5-pyrrolidindion (71) (Schema 28).

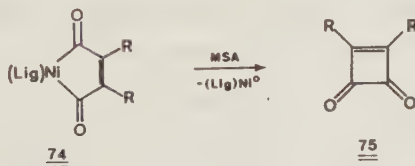
Die Umsetzung von 62a mit einem aktivierten Alkin, wie Acetylendicarbonsäuredimethylester (20), ergibt durch Insertion in die Nickel-Kohlenstoff- σ -Bindung einen Nickelasiebenring, der bei der Hydrolyse das (Z)-4,5-Bismethoxycarbonyl-2-(1-methyl)ethyliden-4-pentensäureanilid (72) liefert (Schema 28).

Besonders interessant wäre es, aus 62 durch reduktive Ringschlußreaktion zum β -Lactam 73 zu gelangen.



In der Literatur sind eine Reihe von Reaktionen aufgeführt, in denen aus Metallacyclen durch reduktive Eliminierung der organische Rest in Form cyclischer Verbindungen abgelöst wird.

So konnten Hoberg und Herrera⁸⁴⁾ z. B. durch Einwirkung von MSA auf 74 zum Cyclobutendion 75 gelangen.



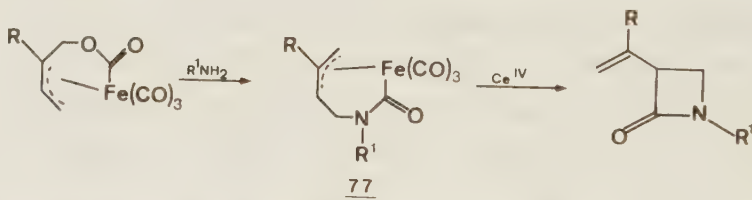
Ebenso dient MSA, wie Binger et al.⁸⁵⁾ zeigen konnten, zur Ablösung des Kohlenstoffrestes in 76, wobei durch reduktive Elimi-

nierung Cyclobutan entsteht.



Jedoch führt die Umsetzung von 62 mit MSA nicht, wie angestrebt, zum β -Lactam 73; daher wurden andere Methoden getestet.

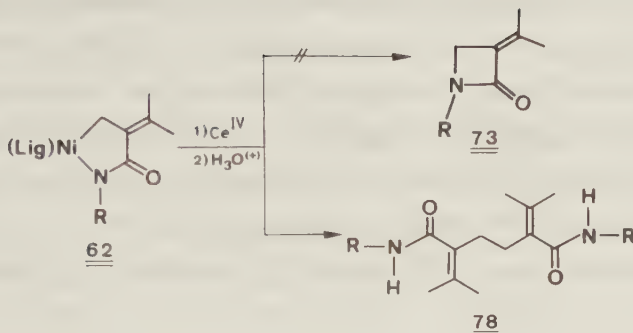
Ley et al.⁸⁶⁾ beschreiben eine Synthesemöglichkeit von β -Lactamen durch Oxidation von Eisencarbonylverbindungen 77 mit Cer(IV).



Die Umsetzung von 62a in Methanol analog der von Ley et al. angegebenen Methode mit Ce^{IV} führt bei der anschließenden Hydrolyse zu einer Vielfalt von Produkten, jedoch nicht zum β -Lactam 73.

Eine einheitlichere Produktbildung ist bei Verwendung von Acetonitril als Lösungsmittel bei -30°C zu erreichen. Aber auch hierbei zeigt sich, daß kein β -Lactam 73, sondern stattdessen als Hauptkomponente ein durch intermolekulare C-C-Verknüpfung gebildetes Diamid 78 anfällt (Schema 29).

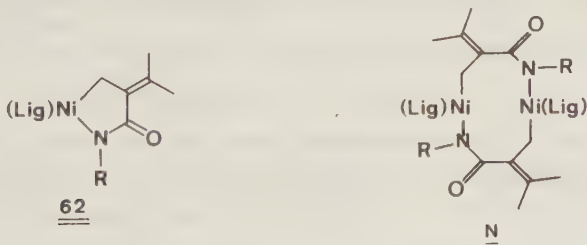
Schema 29



Die Strukturaufklärung von 78 erfolgte sowohl massenspektrometrisch als auch ¹H-NMR-spektroskopisch. Die hier aufgeführte C-C-Kupplungsreaktion läßt sich sowohl mit 62a (Lig = TMEDA), als auch mit 62b (Lig = bipy) durchführen.

Bisher wurde das Kupplungsprodukt aus 1,2-Dienen und Isocyanaten immer als einkerniger Fünfring gemäß 62 formuliert. Prinzipiell können die Verknüpfungsprodukte aber auch als zweikernige Zehnringe N wiedergegeben werden (Abb. 5).

Abb. 5



Verbindungen der letzteren Art wurden z. B. durch Kupplung von Isopren mit CO₂ am Lig-Ni⁰-System von Stobbe²⁵⁾ erhalten. Eine Formulierung gemäß N steht auch im Einklang mit den beschriebenen

Reaktionen (Hydrolyse, Methylierung und CO-Umsetzung). Eine Molmassenbestimmung z. B. in Benzol, die eine eindeutige Entscheidung erlauben sollte, ist jedoch aufgrund der Schwerlöslichkeit der Verbindung 62a nicht möglich. Auch im Massenspektrum ist, da eine Zersetzung eintritt, kein M^+ -Peak zu erkennen. Die hier vorgestellte Ce^{IV} -Oxidation sollte Hinweise liefern, ob Kupplungsprodukte von 1,2-Dienen mit 24a am Ligand- Ni^0 gemäß 62 oder N zu formulieren sind.

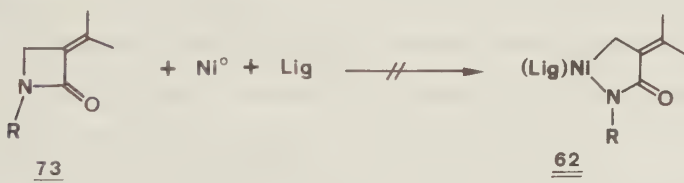
Die Bildung des Diamids 78 erfolgt durch C-C-Verknüpfung von Resten der in den Azanickelacyclopentanonen vorliegenden Nickel-Kohlenstoff- σ -Bindung. Aus Kreuzungsexperimenten sollte sich ableiten lassen, ob die Reaktion intra- oder intermolekular erfolgt. Hierzu wurde ein 1/1-Gemisch von 62a und 65a mit Ce^{IV} in Acetonitril bei $-30^\circ C$ oxidiert. Nach der hydrolytischen Aufarbeitung lassen sich massenspektrometrisch, wie zu erwarten, die symmetrischen Produkte 78 (m/z 376) und 79 (m/z 348) neben dem kombinierten Diamid 80 (m/z 362) nachweisen.

Die Bildung von 80 ist nur durch intermolekulare Reaktion der einkernigen Nickelafünfringe und nicht durch eine intramolekulare Reaktion des Zweikern-Komplexes vom Typ N zu verstehen. Hieraus folgt, daß das 1/1-C-C-Kupplungsprodukt aus Isocyanat mit 1,2-Dienen nur durch den Nickelafünfring 62 richtig wiedergegeben wird.

Aus den vorstehenden Versuchen ist zu folgern, daß es nicht möglich ist, aus 62a sowohl mit MSA als auch durch Oxidation mit Ce^{IV} das β -Lactam 73 herzustellen. Daraufhin wurde versucht, ob

das auf unabhängigem Wege⁸⁷⁾ hergestellte β -Lactam 73 mit Lig-Ni^0 eine Additionsreaktion zu 62a eingeht.

Werden TMEDA (5), $(\text{CDT})\text{Ni}$ (9) und das β -Lactam 73 bei -78°C in THF vermischt und anschließend auf 20°C erwärmt, so liefert die hydrolytische Aufarbeitung 73 zurück, jedoch kein 63a (Hydrolyseprodukt von 62a). Dieses Ergebnis macht deutlich, daß offensichtlich die Rückreaktion nicht möglich ist.



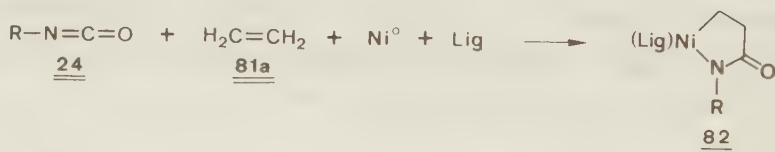
Nachdem gezeigt werden konnte, daß die reaktiven 1,2-Diene durch 1/1-C-C-Verknüpfung mit Isocyanaten am Lig-Ni^0 -System Nickelaheterocyclen bilden, sollte nun untersucht werden, ob dieser Kupplungsschritt auch auf einfache Alkene, wie Ethylen und Propen, ausgedehnt werden kann.

5.5 Kupplungsreaktionen von Isocyanaten am Lig-Ni^0 -System mit Alkenen

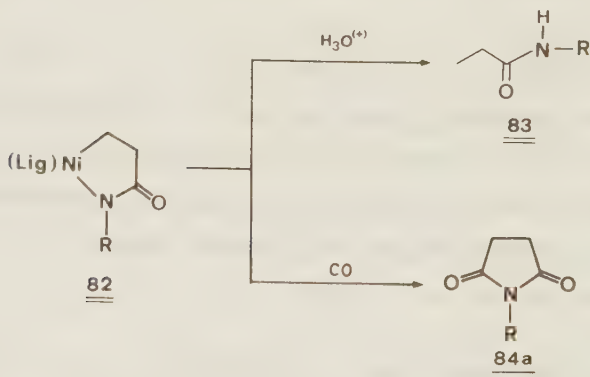
5.5.1 mit Ethylen

Zunächst wurde das einfachste Alken, das Ethylen (81a), auf die Kupplungsfähigkeit mit Isocyanaten getestet. Vermischt man $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (17), TCP (51) und Phenylisocyanat (24a) (Molverhältnis 1/1/1) in THF bei -78°C und erwärmt unter Ethylen (1 bar) langsam auf -10°C , so entsteht ein braun-gelber Feststoff 82a. Das Infrarotspektrum (KBr) weist eine starke Bande bei 1510 cm^{-1} auf, die

einer C=O-Gruppe zuzuordnen ist. Die Ergebnisse der Elementaranalyse entsprechen einem Produkt, in dem wiederum die Edukte 24a, 51, 81a und Nickel im Verhältnis 1/1/1/1 vorliegen. Unter der Annahme, daß sich auch hier ein Fünfring gebildet hat, läßt sich die Reaktion folgendermaßen formulieren:



Zur Strukturabsicherung wurden chemische Umsetzungen herangezogen.



- a) Die Hydrolyse von 82a mit verd. Schwefelsäure führt zum Propionsäureanilid (83a).
- b) Nach Einwirkung von Kohlenmonoxid (1 bar) entsteht 1-Phenyl-pyrrolidin-2,5-dion (84a).

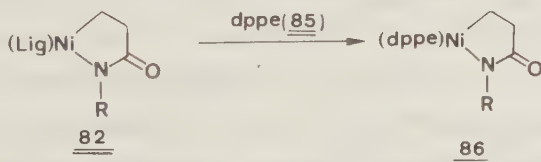
Als Nickel(0)-Komponente zur Herstellung von 82a eignet sich nicht nur (COD)₂Ni (17) sondern es ist auch der 16e-Komplex (CDT)Ni (9) bestens geeignet. Darüber hinaus läßt sich statt Phe-

nylisocyanat auch p-Tolylisocyanat (24b) einsetzen (vgl. Tab. 11 S. 68).

Die C-C-Verknüpfung von Phenylisocyanat mit Ethylen zum Azanickelacyclopentanon 82 ist nicht nur mit dem sterisch anspruchsvollen und stark basischen Liganden TCP⁸⁸⁾, sondern auch mit dem weniger basischen Triphenylphosphan (52) zu 82c realisierbar. Während bei Einsatz von TCP/(COD)₂Ni eine Reaktionstemperatur <10°C ausreicht, ist beim TPP eine Temperatur von 40°C erforderlich. Chemisch verhält sich 82c wie 82a, d. h. bei der Hydrolyse entsteht Propionsäureanilid (83a) und mit Kohlenmonoxid 1-Phenyl-pyrrolidin-2,5-dion (84a).

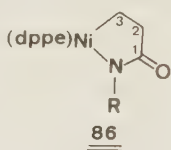
Die Azanickelacyclopentanone 82 sind in den gebräuchlichen Lösungsmitteln (Diethylether, THF, Toluol) schwerlöslich. Diese Eigenschaft wird verständlich, wenn man berücksichtigt, daß Komplexe vom Typ 82 offenbar assoziiert sind⁸⁹⁾.

Um durch Tausch des einzähnigen Liganden TPP in 82c gegen das zweizähnige 1,2-Bisdiphenylphosphinoethan (dppe) (85) eine bessere Löslichkeit zu erreichen, wird 82c mit 85 in THF umgesetzt.



Das IR-Spektrum des entstandenen Komplexes 86 weist nun eine C=O-Bande bei 1602 cm⁻¹ auf (82c 1513 cm⁻¹). Die Ergebnisse der Elementaranalyse stimmen mit den berechneten Werten gut überein. 86 ist, wie angestrebt, in CD₂Cl₂ gut löslich und bei -20°C

mehrere Stunden stabil, sodaß jetzt ^1H -, ^{13}C - und ^{31}P -NMR-spektroskopische Untersuchungen durchgeführt werden konnten. Besonders deutlich wird das Vorliegen des Fünfringes durch das ^{13}C -NMR-Spektrum belegt (^1H - und ^{31}P -NMR siehe Exp. Teil). Die Signale für die beiden C-Atome der CH_2 -Gruppen liegen bei $\delta = 38,9$ und $20,1$ ppm, das des Amid-C-Atoms bei $\delta = 188,7$ ppm.



C^n	δ (ppm)
1	188.7
2	38.9
3	20.1

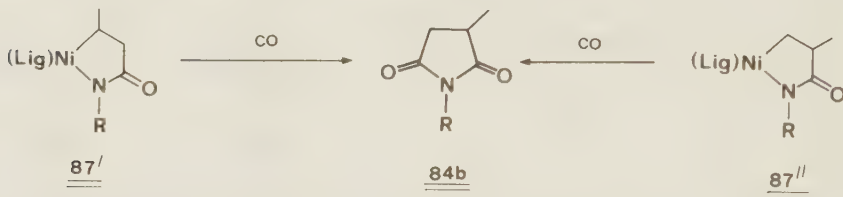
Alle erhaltenen Analysendaten stehen im Einklang mit der vorgeschlagenen Struktur und belegen, daß eine 1/1-C-C-Verknüpfung zwischen Ethylen und Phenylisocyanat eingetreten ist.

5.5.2 mit Propen

Wird anstelle von Ethylen ein monosubstituiertes Alken, z. B. Propen (81b), zur Verknüpfung mit Phenylisocyanat eingesetzt, so kann die 1/1-C-C-Kupplung zu zwei regioisomeren Azanickelacyclopentanonen 87' und 87'' führen. Zur Überprüfung, ob die C-C-Kupplung regiospezifisch verläuft oder ob beide Isomere entstehen, wurde Propen mit $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (17) unter Zusatz von TCP und Phenylisocyanat (24a) in THF bei $-78^\circ\text{C} \rightarrow -10^\circ\text{C}$ umgesetzt. Der erhaltene diamagnetische Feststoff 87 weist im IR-Spektrum (KBr) eine starke C=O-Bande bei 1508 cm^{-1} auf. Die Hydrolyse ($1\text{ N H}_2\text{SO}_4$) liefert zwei Anilide, n-Butyranilid (88) und i-Butyranilid (89) im Molverhältnis 95/5. Dieses belegt, daß die C-C-Kupplung nicht regiospezifisch abläuft (Schema 30).

eine unkontrollierte Abreaktion des beim Tempern freigesetzten Isocyanats erklären (vgl. Kap. 4.2).

Die Umsetzung der beiden Isomeren 87' und 87'' mit Kohlenmonoxid (1 bar) führt naturgemäß zum gleichen Produkt, dem 3-Methyl-1-phenyl-pyrrolidin-2,5-dion (84b).



Die durch oxidative Kupplung von Alkenen mit Isocyanaten am Lig-Ni^O-System hergestellten Azanickelacyclopentanone sind in Tabelle 11 zusammengestellt.

Tabelle 11

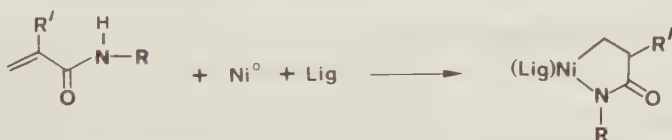


Komplex	Lig	R	R'	Ausbeute (%)	IR(KBr) $\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)	Fp. (Zers.) (°C)
<u>82a</u>	TCP	C ₆ H ₅	H	75	1510	170
<u>82b</u>	TCP	p-CH ₃ C ₆ H ₄	H	67	1515	172
<u>82c</u>	TPP	C ₆ H ₅	H	45	1513	167
<u>86</u>	dppe	C ₆ H ₅	H	85*	1602	183
<u>87</u>	TCP	C ₆ H ₅	CH ₃	78	1508	164

* bezogen auf eingesetztes 82c

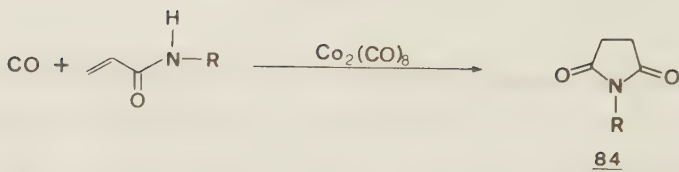
Die vorstehenden Ergebnisse belegen eindeutig, daß Alkene mit Isocyanaten am Lig-Ni^0 -System durch 1/1-Kupplung zum Metallacyclus umgesetzt werden können. Verbindungen dieses Typs wurden unlängst, jedoch auf einem anderen Wege, von Yamamoto et al.⁹⁰⁾ erhalten (Schema 31). Die Autoren beschreiben eine Synthese, bei der durch Addition von Acrylsäureamidderivaten, insbesondere von Methacrylsäureamiden, an Ni^0 in Anwesenheit von bestimmten Phosphanen solche Metallacyklen entstehen.

Schema 31



Die in der vorliegenden Arbeit vorgestellte Kupplungsreaktion bietet jedoch eine wesentlich größere Anwendungsbreite, da die Edukte, Alkene und Isocyanate, im weiten Rahmen variierbar und zum anderen auch gut verfügbar sind.

Im folgenden sei noch angeführt, daß die Azanickelacyclopentane als Zwischenstufen der Pyrrolidin-2,5-dionsynthese anzusehen sind. Falbe und Korte⁹¹⁾ beschreiben, daß Acrylsäureamidderivate mit Kohlenmonoxid (300 bar) bei ca. 200 °C an Cobaltkatalysatoren ($\text{Co}_2(\text{CO})_8$, Raney-Cobalt) zu Succinimiden umgesetzt werden können, und formulieren als Zwischenstufe einen π -Komplex der Zusammensetzung $[\text{Co}(\text{CO})_2(\text{H}_2\text{C=CH-CO-NH}_2)_2]_n$. Eine Formulierung über einen Metallacyclus vom Typ 82 wird jedoch dort noch nicht diskutiert.



Für eine solche Zwischenstufe spricht, daß die vorgestellten Azanickelacyclopentanone mit CO ebenfalls zu Succinimiden 84 reagieren (vgl. Lit. 90). Dieses Ergebnis macht erneut deutlich, daß das Auftreten von Metallacyclen sowohl für stöchiometrische als auch für katalytische Reaktionen in zunehmendem Maße von Bedeutung ist⁷⁾.

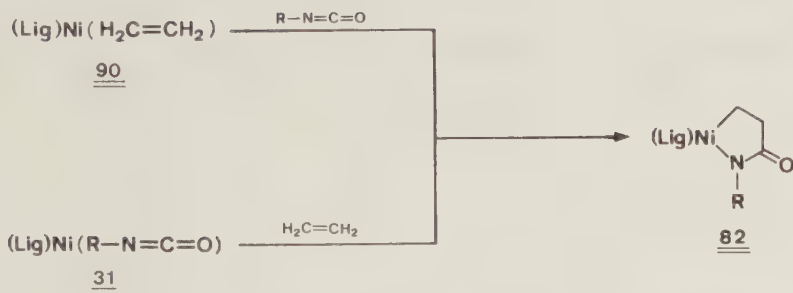
5.5.3 Zum Kupplungsmechanismus

Zur Herstellung der Azanickelacyclopentanone wurden in einer "Eintopfreaktion" die Komponenten vermischt. Um zu entscheiden, ob der Kupplungsreaktion zu den Metallafünfringen eine primäre Fixierung des Alkens oder des Isocyanats vorgelagert ist, werden definierte Alken- bzw. Isocyanat-Nickel-Komplexe als Edukte eingesetzt (Schema 32).

Setzt man den $(\text{TPP})_2\text{Ni}-\eta^2-(\text{C}_2\text{H}_4)$ -Komplex⁹²⁾ (90) in Toluol mit Phenylisocyanat (24a) bei 40°C um, so entsteht 82c. Ebenso liefert auch der $(\text{TPP})_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO})$ -Komplex (31) nach Einwirkung von Ethylen in THF bei 20 °C den Komplex 82c.

Da beide Reaktionen zum gleichen Produkt führen, lassen diese Ergebnisse keine Entscheidung zu, ob die C-C-Kupplung durch eine primäre Ethylen- oder Isocyanat-Komplexierung am Nickel eingeleitet wird.

Schema 32

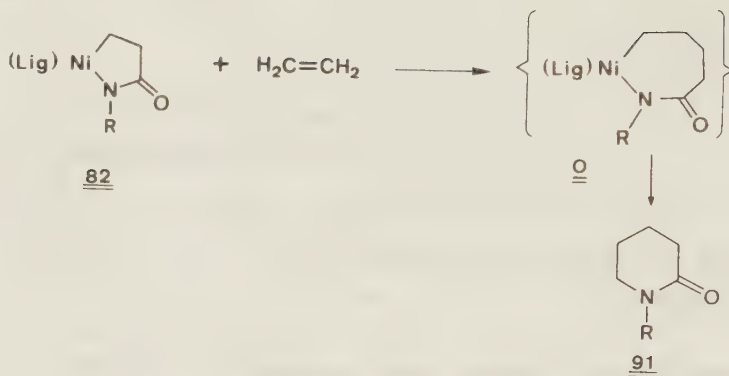


5.5.4 Reaktion der Azanickelacyclopentanone mit Ethylen

Schon mehrfach (vgl. Kap. 3.3; 4.2) wurde darauf hingewiesen, daß die durch 1/1-C-C-Kupplung von Alkinen mit Heterokumulenen, wie CO_2 und Isocyanaten, entstehenden Nickelheterocyclen mit aktivierten Alkinen unter Ringerweiterung Nickelasebenringe bilden. Durch reduktive Eliminierung entstehen unter Regenerierung des Lig-Ni^0 -Systems sechsgliedrige Heterocyclen. Diese Reaktionsfolgen (Kupplung, Insertion, reduktive Eliminierung) sind als Basisreaktionen der Übergangsmetallkatalysierten $[2+2+2]$ Cycloaddition anzusehen.

Bekannt ist die palladiumkatalysierte Umsetzung von 1,3-Dienen mit Isocyanaten zu substituierten Piperidonen⁵⁶⁾ (vgl. Kap. 4.2). Daher war es von Interesse zu prüfen, ob auch Azanickelacyclopentanone vom Typ 82 mit weiterem Ethylen durch Insertion und anschließende reduktive Eliminierung, wie in Schema 33 aufgeführt, das Piperidinon 91 ergeben.

Schema 33



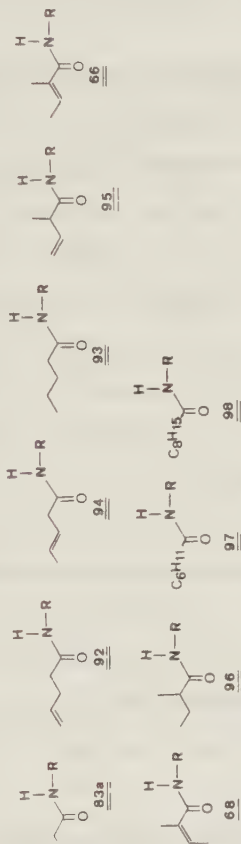
Läßt man auf 82a in THF bei 75°C Ethylen (50 bar) 17 Stunden einwirken, so liefert die hydrolytische Aufarbeitung keine Hinweise auf die angestrebte Bildung des δ -Lactams 91. Neben Propionsäureanilid (83a) (46%; aus nicht umgesetzten 82a) werden jedoch Produkte gefunden, die belegen, daß 82a mit Ethylen reagiert haben muß.

Durch GC-MS-Kopplung und mit Hilfe von Vergleichssubstanzen gelang eine weitgehende Identifizierung der Produkte. Die Ausbeuten sind in Tabelle 12 (Versuch 1) aufgeführt. Hervorgehoben sei die Bildung von 4-Pentensäureanilid (92) und Valeriansäureanilid (93), die sich durch β -Eliminierung und anschließender reduktiver Eliminierung bzw. durch Protonolyse aus der postulierten Zwischenstufe 0 ableiten lassen.

In weiteren Versuchen wurde ermittelt, ob durch Änderung der Reaktionszeit und Temperatur der Umsatz erhöht werden kann und ob dabei ein signifikanter Einfluß auf die Produktpalette feststellbar ist. Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 zusammengefaßt.

Tabelle 12

Versuch	Bedingungen	Carbonsäureanilide (%, bez. auf Ni)									
		<u>83a</u>	<u>92</u>	<u>94</u>	<u>93</u>	<u>95</u>	<u>66</u>	<u>68</u>	<u>96</u>	<u>97</u>	<u>98</u> Summe
1	75°C, 17 h	46,35	8,90	3,43	3,32	2,07	-	-	4,58	-	1,12 69,77
2	60°C, 3 d	18,92	5,82	5,00	2,79	3,81	2,40	0,42	9,31	-	- 48,47
3	75°C, 3 d	4,57	-	15,58	-	-	5,58	1,28	41,51	3,67	0,50 72,69
4	100°C, 17 h	4,38	-	1,63	-	-	16,50	6,48	-	15,44 10,20 54,63	



Die nach der Hydrolyse erhaltenen Amide lassen sich in drei Gruppen einteilen:

- a) n-C₅-Amide (92, 94 und 93);
- b) Verzweigte C₅-Amide (95, 66, 68 und 96);
- c) C₇- und C₉-Amide aus zwei bzw. drei Ethylen- und einem Isocyanatmolekül (97 und 98).

Aus der Tabelle ist zu entnehmen, daß sich sowohl mit höherer Temperatur, als auch mit längerer Laufzeit folgende Änderungen ergeben:

- a) die Menge an Propionsäureanilid nimmt, wie angestrebt, ab;
- b) der Anteil der sich von dem postulierten Siebenring 0 (Schema 35, S. 81) abzuleitenden Verbindungen 92, 94 und 93 fällt;
- c) die Ausbeute an Gerüstisomeren steigt;
- d) bei 100°C dominieren die strukturell nicht charakterisierten Amide 97 und 98 (Versuch 4);
- e) die Gesamtamidausbeute nimmt ab, was auf eine unkontrollierte Abreaktion des freigesetzten Isocyanats zurückgeführt werden kann (vgl. Kap. 5.5.2).

Über den möglichen Mechanismus der Bildung der Amide 95, 66, 68 und 96 wird in Kapitel 5.5.6 (S. 78) berichtet.

Von besonderem Interesse sind die ungesättigten Amide, die sich formal aus zwei Molekülen Ethylen und einem Isocyanat zusammensetzen. Dieses läßt die Vermutung zu, daß diese Verbindungen auch katalytisch, d. h. ohne Protonolyse, herstellbar sein sollten.

5.5.5 Cooligomerisation von Ethylen mit Phenylisocyanat

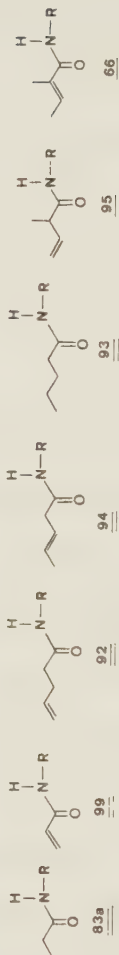
Um die postulierte katalytische Herstellung von ungesättigten Amid en zu überprüfen, wird zunächst nicht der definierte Metallacyclus 82a, sondern $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (17), TCP (51) und Phenylisocyanat (24a) im Molverhältnis 1/1/5 mit einem großen Überschuß Ethylen zur Reaktion gebracht. Hierzu werden 17, 24a und 51 in THF bei -78°C in einem Autoklaven vermischt und mit Ethylen (10 bar) versetzt. Innerhalb von sieben Stunden wird auf 20°C erwärmt und ca. 17 Stunden bei dieser Temperatur gerührt. Nach zwei Tagen bei ca. 60°C wird hydrolysiert. Die Summe der erhaltenen Amide (189 % bez. auf Ni; Versuch 1, Tab. 13) läßt eindeutig erkennen, daß die Reaktion prinzipiell katalytisch verläuft.

Auffällig ist, daß auch Acrylsäureanilid (99) (10%) entstanden ist. Dieses Produkt, welches formal ein Additionsprodukt einer C-H-Bindung des Ethylens an Phenylisocyanat darstellt, ist besonders interessant, denn dieser Reaktionstyp konnte hier erstmals erreicht werden.

Tabelle 13

Versuch	Bedingungen	Carbonsäureanilide (% bez. auf Ni)									
		<u>83a</u>	<u>99</u>	<u>92</u>	<u>94</u>	<u>93</u>	<u>95</u>	<u>66</u>	<u>96</u>	<u>97</u>	<u>98</u> Summe
1	2 d 60°C	52,40	10,20	53,25	4,09	6,97	55,43	3,30	-	1,95	1,11 188,70
2	17 h 65°C	11,49	-	13,83	-	3,28	100,38	7,59	17,78	3,07	- 157,42
3	2 d 54°C	46,92	53,37	130,11	5,12	20,77	12,71	-	-	3,64	9,34 281,98
4	2 h 80°C	4,90	82,92	15,44	-	13,36	29,57	-	-	-	- 146,19
	(30 bar → 5 bar)										
5*	2 d 65°C	18,20	47,51	79,33	3,02	20,87	25,45	-	-	-	4,77 199,15

* TCP : Ni = 0,5 : 1



Um den Einfluß der Reaktionsbedingungen auf die Ausbeute und die Produktverteilung zu ermitteln, wird unter Beibehaltung der Stöchiometrie (außer Versuch 5) die Dauer und Temperatur der Reaktionsphase oberhalb von 20°C variiert. Die in diesem Zusammenhang erhaltenen Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

Aus der Tabelle ist folgendes zu entnehmen:

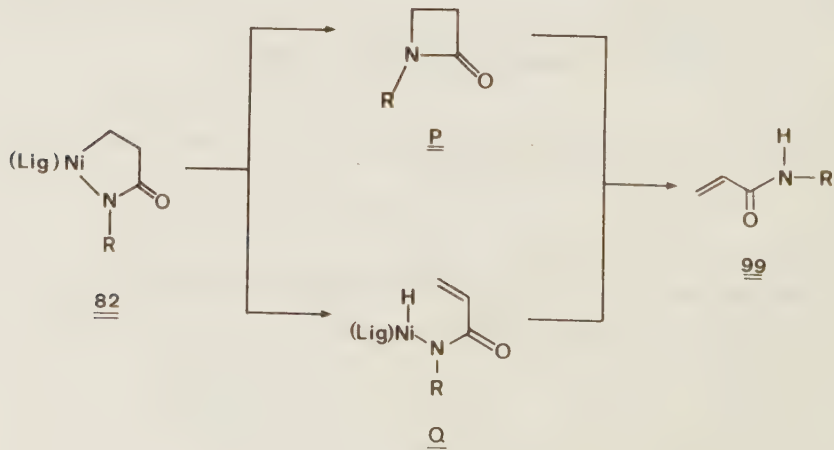
- a) Die Bildung der ungesättigten Amide aus Phenylisocyanat und Ethylen verläuft katalytisch; die Summe der Amide ist immer größer als 100% (bez. auf Ni).
- b) Eine besonders hohe Amidausbeute (282 %) wird dann erreicht, wenn mildere Reaktionsbedingungen (Versuch 3) angewandt werden. Dieses bedeutet, daß vom eingesetzten Isocyanat ($\frac{17}{24a} = 1/5$) 56 % zu Amiden abreagiert haben.
- c) Unter milden Bedingungen (Versuch 3 und 5) dominiert das 4-Pentensäureanilid (92).
- d) Die Bildung von Acrylsäureanilid (99) wird durch höhere Temperaturen begünstigt (Versuch 4 und 5).
- e) Das Gerüstisomere 95 wird bei 60°C zum Hauptprodukt (Versuch 2).
- f) Die Änderung des Ligand/Nickel-Molverhältnisses von 1/1 auf 0,5/1 hat keinen sehr großen Einfluß auf die Ausbeute (Versuch 5).

Zusammenfassend ist festzustellen, daß es grundsätzlich möglich ist, Phenylisocyanat mit Ethylen am Ligand-Ni⁰-System in einer katalytischen Reaktion umzusetzen. Es bleibt weiteren Versuchen vorbehalten, insbesondere die Reaktionsführung so zu gestalten, daß das Acrylsäureanilid (99) bzw. das 4-Pentensäureanilid (92) als Hauptprodukte entstehen. Die Optimierung der Reaktion z. B. durch Zudosierung des Isocyanats während der Reaktion oder durch Variation des Liganden erfordert weitere systematische Untersuchungen.

5.5.6 Zum Bildungsmechanismus der Amide aus Phenylisocyanat mit Ethylen an Ni⁰

Die 1/1-C-C-Verknüpfung von Isocyanaten mit Ethylen zu den Azanickelacyclopentanonen vom Typ 82 wurde schon in Kapitel 5.5.1 beschrieben. Ausgehend von dem isolierten und charakterisierten Komplex 82a lassen sich alle auftretenden Folgeprodukte des Schemas 34 ableiten.

Schema 34



Aus dem Metallafünfring kann auf zwei unterschiedlichen Wegen das Acrylsäureanilid (99) entstehen:

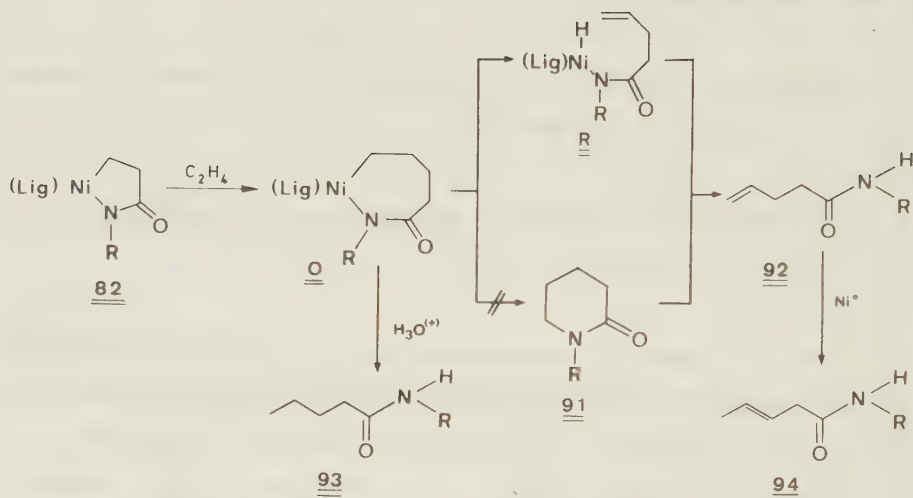
- a) durch reduktive Eliminierung wird das β -Lactam P gebildet, das zu 99 isomerisiert;
- b) durch β -Eliminierung zu Q, woraus durch reduktive Eliminierung 99 entsteht.

Die vorliegenden Untersuchungen lassen noch keine Entscheidung zu, ob eine Reaktionsfolge über P oder über Q zu favorisieren ist. Zur Entstehung des Acrylsäureanilids sei noch angemerkt, daß der isolierte Komplex 82a bei der Thermolyse kein 99, sondern in einer Rückreaktion Ethylen liefert. Wird jedoch die Reaktionsmischung ohne Isolierung von 82 erwärmt, so entsteht 99 (83 %; Versuch 4, Tabelle 13).

Zur Bildung von 92, 93 und 94 bietet sich folgende Reaktionsfolge an (Schema 35).

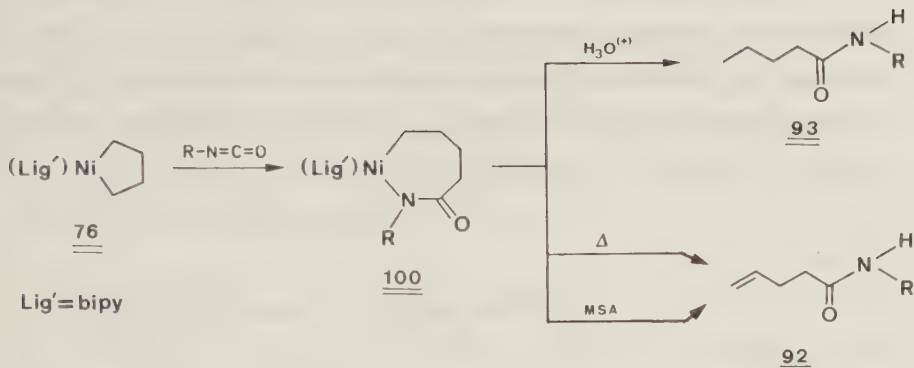
Durch Insertion von Ethylen in die Nickel-Kohlenstoff- σ -Bindung von 82 entsteht der Siebenring 0, der im Zuge der Protonolyse Valeriansäureanilid (93) bzw. durch β -Eliminierung und anschließende reduktive Eliminierung 4-Pentensäureanilid (92) liefert. Die Bildung von 3-Pentensäureanilid (94) erfolgt durch Isomerisierung von 92. Dieses kann auch durch Umsetzung von auf unabhängigen Wege hergestelltem 92 mit TCP/ Ni^0 und anschließender Hydrolyse belegt werden.

Schema 35



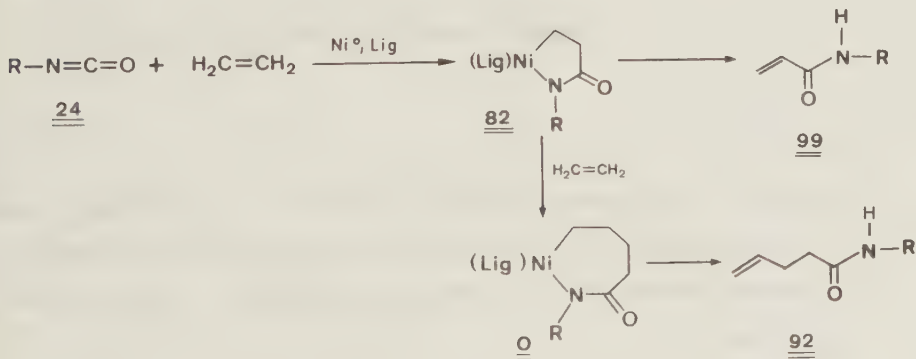
Daß die Bildung von 92 nicht über ein δ -Lactam 91 verläuft, läßt sich ebenfalls zeigen. So wird bei der Umsetzung von 91 mit TCP und $(COD)_2Ni$ nach der hydrolytischen Aufarbeitung 92 nicht gefunden, sondern 91 zurückerhalten. Daß die Bildung von 92 über einen Metallasiebenring 9 abläuft, läßt sich anhand eines Modellkomplexes belegen. So entsteht bei der Umsetzung von 76⁸⁵⁾ mit Phenylisocyanat unter Ringerweiterung der isolierte und charakterisierte siebengliedrige Komplex 100. Dieser liefert bei der Hydrolyse Valeriansäureanilid (93) und sowohl durch Thermolyse als auch durch Zusatz von MSA 4-Pentensäureanilid (92) (Schema 36).

Schema 36



Damit ergibt sich für die Bildung von Acrylsäureanilid (99) und 4-Pentensäureanilid (92) der in Schema 37 aufgeführte Reaktionsmechanismus.

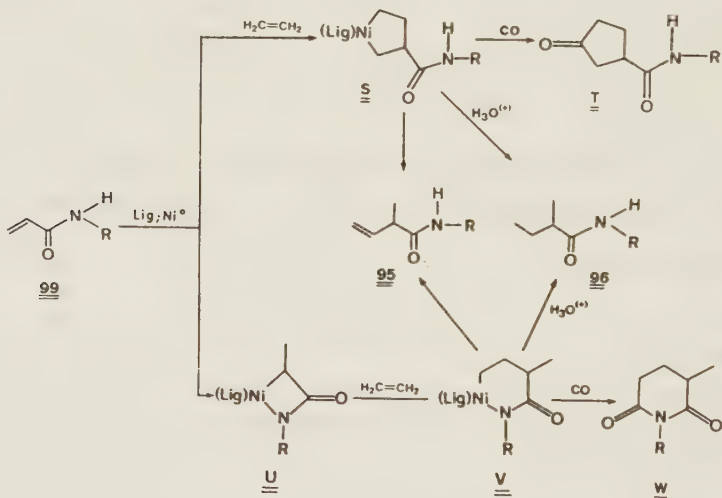
Schema 37



Abschließend soll der Versuch unternommen werden, wie die Gerüstisomerenbildung erklärt werden kann. So läßt die Bildung des 2-Methyl-3-butensäureanilids (95) sich am einfachsten aus dem primär entstehenden Acrylsäureanilid (99) erklären. Dieses läßt sich folgendermaßen belegen: Wird eine Mischung aus $(\text{COD})_2\text{Ni}$, TCP

und 99 im Molverhältnis 1/1/5 mit Ethylen (10 bar) bei 60 °C 18 Stunden zur Reaktion gebracht, so ergibt die hydrolytische Aufarbeitung 95 (41 %). Es bieten sich nun zur Bildung von 95 aus Acrylsäureanilid und Ethylen zwei Reaktionsabläufe an (Schema 38).

Schema 38



a) Das Acrylsäureanilid (99) kuppelt mit Ethylen zum Nickelafünfring S. Dieser liefert durch β -Eliminierung und anschließende reduktive Eliminierung 95 bzw. bei der Protolyse 96.

b) Das Acrylsäureanilid (99) reagiert zunächst mit $Lig-Ni^0$ unter oxidativer Addition zum Nickelavierring U, der mit Ethylen unter Insertion den Metallasechsring V ergibt. Dieser könnte, wie unter a) beschrieben, ebenfalls die Produkte 95 und 96 ergeben.

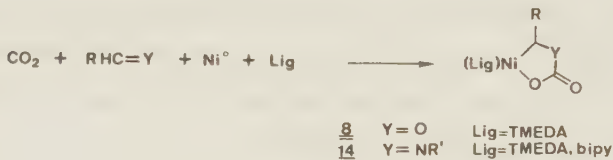
Eine Entscheidung, ob die Reaktionsfolge über einen Metal-
lafünf- oder sechsring zu formulieren ist, könnte eine Umsetzung
mit Kohlenmonoxid herbeiführen. Im Falle des Intermediats S soll-
te das Cyclopentanonderivat T, hingegen aus V das Imid W entste-
hen. Diese Experimente stehen noch aus.

Das bei der Umsetzung noch anfallende Doppelbindungsisomere
66 leitet sich von dem primär entstehenden Hauptprodukt 95 durch
Isomerisierung ab. Eine solche durch Ni^{O} induzierte Reaktion wur-
de schon auf Seite 79 beschrieben.

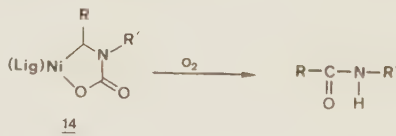
6 Zusammenfassung

Im Rahmen dieser Arbeit wurden folgende Ergebnisse erzielt:

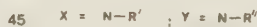
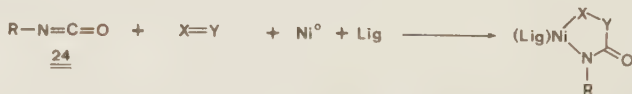
- 1) Die angestrebte 1/1-Kupplung von Aldehyden bzw. Iminen mit Kohlendioxid am Ligand-Nickel(0)-System führt zu Nickelaheterocyclen vom Typ 8 bzw. 14.



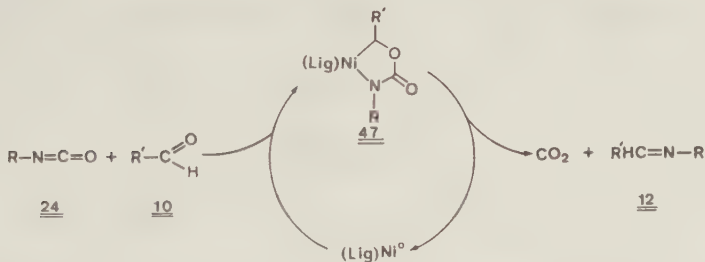
- 2) Verbindungen vom Typ 14 liefern bei der Oxidation mit Sauerstoff in guten Ausbeuten Amide.



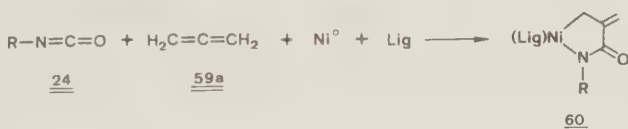
- 3) Statt Kohlendioxid können als Heterokumulene auch Isocyanate eingesetzt werden, wobei ebenfalls fünfgliedrige Metallacyclen entstehen. Imine liefern 37, Azoverbindungen 45 und Aldehyde 47.



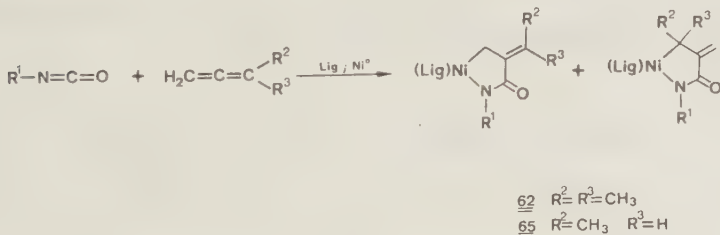
- 4) An carbonylfreien Ligand-Nickel(0)-Systemen entstehen aus Isocyanaten und Aldehyden unter milden Bedingungen in einer katalytischen Reaktion Imine. Als Zwischenstufe der Katalyse konnte 47 isoliert werden.



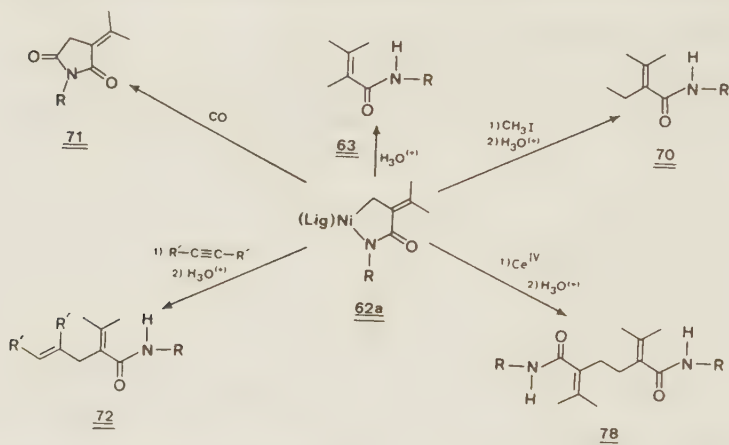
- 5) Isocyanate reagieren mit Allen (59a) an (Lig)Ni⁰ unter C-C-Verknüpfung zum Azanickelacyclopentanon 60.



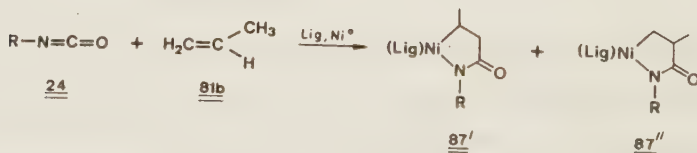
- 6) Analog reagieren auch substituierte 1,2-Diene wie 3-Methyl-1,2-butadien (59b) und 1,2-Butadien (59c). Die Abhängigkeit des Molverhältnisses der hierbei entstehenden Regioisomeren vom Liganden wurde bestimmt und die Stereochemie untersucht.



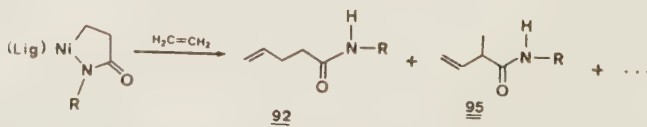
- 7) Die präparativen Möglichkeiten der aus 1,2-Dienen und Isocyanaten nun leicht zugänglichen Nickelaheterocyclen wurden am Beispiel der Verbindung 62a dargestellt.



- 8) Einfache Alkene reagieren mit Isocyanaten am Ligand-Nickel(0)-System ebenfalls zu Azanickelacyclopentanonen. Mit Propen entstehen zwei Regioisomere im Verhältnis 87'/87'' = 95/5.



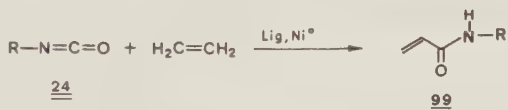
- 9) Der aus Ethylen und Phenylisocyanat zugängliche Metallacyclus 82 reagiert mit weiterem Ethylen bei höherer Temperatur u. a. zu den ungesättigten Amiden 92 und 95.



Diese Produkte werden auch im Zuge einer katalytischen Re-

aktion aus Phenylisocyanat und Ethylen am $(TCP)Ni^0$ -Komplex gebildet.

- 10) Werden spezielle Reaktionsbedingungen eingehalten, so läßt sich das Acrylsäureanilid (99) als Hauptkomponente (83%) gewinnen.



B EXPERIMENTELLER TEIL

1 Herstellung und Reinigung der Ausgangsverbindungen

Die in der vorliegenden Arbeit eingesetzten metallorganischen Verbindungen sind luft- und feuchtigkeitsempfindlich. Daher wurden alle Operationen in ausgeheizten Apparaturen unter Argon als Schutzgas durchgeführt.

Lösungsmittel

Toluol wurde über NaAlEt_4 , THF über MgEt_2 , Ether, Hexan, Benzol und Cyclohexan unter Argon in Umlaufapparaturen über K/Na-Legierung destilliert. TMEDA wurde über KOH destilliert. Ethanol, Propanol und n-Butanol wurden nach Literatur⁹³⁾ getrocknet und unter Argon destilliert. Acetonitril wurde über P_2O_5 getrocknet und destilliert. CH_2Cl_2 wurde mit 2 N H_2SO_4 und mit 2 N NaOH ausgeschüttelt, mit Wasser neutral gewaschen, mit CaCl_2 getrocknet und zweimal über CaH_2 destilliert.

Gase

CO_2 wurde über einen Oxisorb-Filter der Messer-Griesheim GmbH geleitet, Ethylen wurde durch eine AlEt_2OEt -Lösung in Aliphatin geleitet. Das für Autoklavenversuche verwendete Ethylen wurde nicht getrocknet. CO wurde zum Trocknen durch $\text{Al}(\text{C}_4\text{H}_9)_2\text{OC}_4\text{H}_9$ geleitet. Luft, Sauerstoff, Allen, 1,2-Butadien und Propen wurden ohne weitere Reinigung eingesetzt.

Den Berechnungen von Gasmengen liegt ein Molvolumen von 24 Litern zugrunde.

Organische Verbindungen

Triphenylphosphan, Tricyclohexylphosphan, Benzaldehydazin, Azobenzol, Maleinsäureanhydrid, 2,2'-Bipyridin, Paraformaldehyd und dppe waren am Institut vorhanden und wurden im HV getrocknet.

Acetylendicarbonsäuredimethylester, Benzaldehyd, Anilin, Methyl-iodid, Phenylisocyanat, p-Fluorphenylisocyanat, p-Tolylisocyanat, Methylisocyanat, n-Butylisocyanat, tert-Butylisocyanat, Cyclohexylisocyanat, Crotonaldehyd, Zimtaldehyd und 3-Methyl-1,2-butan-dien waren käuflich und wurden vor der Verwendung unter Argon destilliert.

Nach Literaturvorschriften wurden hergestellt: N-Benzyliden-anilin⁹⁴⁾, N-Benzyliden-tert-butylamin⁹⁵⁾, N-Butyliden-n-propylamin⁹⁶⁾, N-Butyliden-tert-butylamin⁹⁷⁾, N-Cinnamylidenanilin⁹⁸⁾ und Acrylsäureanilid⁹⁹⁾

Nickel-Verbindungen

(CDT)Ni (9) und (COD)₂Ni (17) wurden nach Literaturvorschriften¹⁰⁰⁾ hergestellt, (COD)₂Ni hiervon abweichend jedoch aus Ni(OEt)₂ nach einer Laborvorschrift. (TMEDA)Ni(C₆H₅CHO) (7)²⁷⁾, (TMEDA)Ni(C₆H₅CH=NC₆H₅) (13a)²⁹⁾, (bipy)Ni(C₆H₅CH=NC₆H₅) (13b)³⁴⁾, (TPP)₂Ni(C₆H₅NCO) (31)⁵²⁾, und (bipy)Nickelacyclopentan (76)⁸⁵⁾ wurden nach Literaturvorschriften hergestellt. (TPP)₂Ni(CO)₂ (53) und (TPP)₂Ni(C₂H₂) (90) waren am Institut vorrätig.

2 Analysenverfahren

Schmelzpunktsbestimmung

Die Schmelzpunkte wurden in Kapillarröhrchen mit einer Thiele-Schmelzpunktsapparatur ermittelt und sind nicht korrigiert.

Elementaranalysen

Die C-, H-, N-, Ni-, und P-Analysen wurden im mikroanalytischen Laboratorium der Firma Dornis & Kolbe, Mülheim a.d. Ruhr durchgeführt.

Spektroskopische Messungen

Die IR-Spektren wurden mit dem Nicolet 7199 FT-IR-Spektrometer aufgenommen. Die Massenspektren wurden unter fraktionierter Verdampfung mit einem Varian MAT CH 5 bzw. Varian MAT CH 7 (GC-MS-Kopplung), 70 eV, gemessen. Zur Aufnahme der ^1H -NMR-Spektren dienten ein Varian A 60, ein Bruker WP 80 und ein Bruker WH 400 FT; interner Standard: Me_4Si ; ^{13}C -NMR-Spektren wurden mit einem Bruker WH 300 bei 75,4 MHz und ^{31}P -NMR-Spektren mit einem Bruker WP 80 FT bei 32,37 MHz gemessen (externer Standard H_3PO_4).

Die Röntgenstrukturanalyse wurde mit einem Nonius-CAD 4 Einkristalldiffraktometer durchgeführt.

Magnetische Messungen

Die Messung der magnetischen Suszeptibilität erfolgte mit einer im Institut entwickelten magnetischen Waage (im wesentlichen Bauteile der Firma Varian; Feldstärke bis 9000 Gauß).

Chromatographische Methoden

Für die säulenchromatographischen Trennungen wurde Kieselgel 60 - Korngröße 0,040 - 0,063 mm (230- 400 mesh ASTM) der Firma Merck eingesetzt.

Die analytischen Gaschromatogramme wurden mit Varian 2900 und Dani PTV Geräten aufgenommen. Die Ausbeuten wurden aus den Flächenprozenten unter Berücksichtigung der Responsefaktoren gegenüber $n\text{-C}_{13}$ und $n\text{-C}_{14}$ als interne Standards berechnet. Die Analysenbedingungen sind in der folgenden Tabelle aufgeführt (Detektor FID).

Bedingungen der GC-Analysen:

Nr.	Säule	Länge (m)	Temperatur (°C)	Trägergas	Druck (bar)
GC 1	OV 101	50	50 - 300	H ₂	1,0
GC 2	OV 101	25	100 - 280	H ₂	0,5
GC 3	OV 1/h	20	80 - 280	He	1,5
GC 4	OV 1	29	100 - 280	H ₂	0,5
GC 5	OV 1	25	100 - 270	He	1,0
GC 6	OV 101	43	100 - 300	H ₂	0,5

3 Umsetzungen mit Kohlendioxid

3.1.1 von (TMEDA)Ni- η^2 -(C₆H₅CHO) (7) mit CO₂ zu 8

1,76 g (6,26 mmol) 7 werden bei -40°C in 60 ml THF suspendiert, und nach Abpumpen des Argons wird CO₂ zugesetzt. Innerhalb von 18 h wird die Temperatur auf -10°C erhöht. Es entsteht ein grünlichbrauner Feststoff, der abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und am ÖV getrocknet wird.

Erhalten: 1,81 g (5,57 mmol; 89%) 8

C₁₄H₂₂N₂O₃Ni (325,05) ber. C 51,73 H 6,82 N 8,62 Ni 18,06
gef. C 50,06 H 7,02 N 8,91 Ni 18,75

IR (KBr): 1668 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$)

Fp.: 107°C (Zers.)

3.1.2 Einstufige Herstellung von 8

Bei -30°C werden zu 3,63 g (16,43 mmol) (CDT)Ni (9) in 100 ml THF 2,1 g (18,07 mmol) TMEDA (18) und 2,25 g (21,20 mmol) Benzaldehyd (10a) gegeben. Diese dunkelrote Lösung wird mit CO₂ gesättigt und langsam auf RT erwärmt, wobei eine gelbgrüne Suspension entsteht. Der Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und am ÖV getrocknet.

Erhalten: 3,85 g (11,84 mmol; 72%) 8

IR-Vergleich

3.1.3 Hydrolyse von 8

0,98 g (3,01 mmol) 8 werden in 50 ml Diethylether suspendiert und mit 20 ml 1 N Schwefelsäure versetzt. Nach 5 h wird dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt, neutral gewaschen und über Magnesiumsulfat getrocknet. Das Lösungsmittel wird anschließend abdestilliert.

Erhalten: 0,27 g (2,49 mmol; 83%) 11

MS-Vergleich

3.2 Kupplung von Iminen mit CO₂ am Lig-Ni⁰

3.2.1 von (TMEDA)Ni- η^2 -(C₆H₅CH=NC₆H₅) (13a) mit CO₂ zu 14a

1,30 g (3,65 mmol) 13a werden in 180 ml THF gelöst und die Reaktionslösung bei -30°C mit CO₂ gesättigt. Die violette Lösung hellt auf und es entsteht eine ocker-braune Suspension. Nach 20 h bei RT wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und am ÖV getrocknet.

Erhalten: 1,34 g (3,35 mmol; 92%) 14a

C₂₀H₂₇N₃O₂Ni (400,17) ber. C 60,03 H 6,80 N 10,50 Ni 14,67
gef. C 59,94 H 7,02 N 10,41 Ni 14,60

IR (KBr): 1655 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$)

(THF): 1658 cm⁻¹ ($\nu_{C=O}$)

Fp.: 110°C (Zers.)

Magnetische Messung: diamagnetisch

Röntgenstrukturanalyse: siehe S. 10

3.2.2 Hydrolyse von 14a

0,93 g (2,32 mmol) 14a werden in 4 ml THF suspendiert und an einer Gasbürette mit 8 ml 1 N Schwefelsäure versetzt. Hierbei entstehen 45 ml (1,88 mmol; 81%) CO₂. Die Aufarbeitung erfolgt wie unter 7.2.3 beschrieben.

Erhalten: 0,35 g (1,92 mmol; 83%) 15

MS-Vergleich

3.2.3 Einstufige Herstellung von 14a

6,06 g (22,04 mmol) (COD)₂Ni (17), 10,25 g (88,20 mmol) TMEDA (5) und 5,98 g (32,99 mmol) 12a werden in 60 ml THF bei RT 3 d gerührt, wobei eine weinrote Suspension entsteht. Nach Abpumpen des Argons wird die Reaktionslösung bei -30°C mit CO₂ gesättigt und innerhalb von 24 h auf RT erwärmt. Schon nach 0,5 h entsteht eine hellbraune Suspension. Nach dem Abfiltrieren und Waschen mit Diethylether wird am ÖV getrocknet.

Erhalten: 8,22 g (20,54 mmol; 93%) 14a

IR-Vergleich

3.2.4 Umsetzung von (bipy)Ni-η²-(C₆H₅CH=NC₆H₅) (13b) zu 14b

2,47 g (6,24 mmol) 13b werden in einer Mischung von 70 ml THF und 70 ml Diethylether suspendiert und bei -30°C mit CO₂ versetzt. Der hierbei entstehende rosafarbene Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und am ÖV getrocknet.

Erhalten: 2,61 g (5,93 mmol; 95%) 14b

$C_{24}H_{19}N_3O_2Ni$ (440,15) ber. C 65,49 H 4,35 N 9,55 Ni 13,34
gef. C 65,86 H 5,06 N 9,27 Ni 12,82

IR (KBr): 1630 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)

Fp.: 165°C (Zers.)

3.2.5 Einstufige Herstellung von 14b

Zu 4,40 g (16,00 mmol) 17 wird eine Lösung von 2,75 g (17,61 mmol) bipy (6) und 4,34 g (23,94 mmol) 12a in 100 ml THF gegeben und 3 d bei RT gerührt. Diese Suspension wird dann bei -30°C mit CO_2 gesättigt, wobei ein voluminöser roter Feststoff entsteht. Dieser wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und am ÖV getrocknet.

Erhalten: 6,69 g (15,19 mmol; 95%) 14b

IR-Vergleich

3.2.6 Herstellung von 14c

Zu 1,94 g (7,05 mmol) 17 werden 1,70 g (10,55 mmol) 12e und 2,45 g (21,08 mmol) 5 in 50 ml THF gegeben. Bei -30°C wird mit CO_2 gesättigt und nach 15 h der entstandene bräunliche Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und am ÖV getrocknet.

Erhalten: 2,06 g (5,43 mmol; 77%) 14c

$C_{18}H_{21}N_3O_2Ni$ (380,18) ber. C 56,87 H 8,22 N 11,05 Ni 15,44
gef. C 55,45 H 7,68 N 12,15 Ni 14,78

IR (KBr): 1620 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)

Fp.: 118°C (Zers.)

3.2.7 Herstellung von 14d

Zu 2,70 (9,82 mmol) 17 werden 1,68 g (10,76 mmol) 6 und 2,37 g (14,69 mmol) 12e in 50 ml THF gegeben. Nach fünfzehnminütigem Rühren bei -30°C wird die Reaktionslösung mit CO_2 gesättigt. Nach 24 h bei RT wird der entstandene weinrote Feststoff abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und am ÖV getrocknet.

Erhalten: 3,92 g (9,33 mmol; 95%) 14d

$\text{C}_{22}\text{H}_{23}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ni}$ (420,16) ber. C 62,89 H 5,52 N 10,00 Ni 13,97
gef. C 63,38 H 5,81 N 10,68 Ni 14,03

IR (KBr): 1630 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

Fp.: 99°C (Zers.)

3.2.8 Herstellung von 14e

Zu 3,37 g (12,25 mmol) 17 wird bei -50°C eine Lösung von 2,16 g (18,59 mmol) 6 und 1,8 g (14,1 mmol) N-Butyliden-tert-butylamin in 40 ml THF gegeben. Nach Sättigung mit CO_2 wird innerhalb von 24 h auf 10°C erwärmt und weitere 5 d gerührt. Nach Abkühlung auf -30°C wird filtriert, mit Diethylether gewaschen und am ÖV getrocknet.

Erhalten: 4,04 g (10,46 mmol; 85%) 14e

$\text{C}_{19}\text{H}_{25}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ni}$ (386,14) ber. C 59,10 H 6,53 N 10,88 Ni 15,20
gef. C 56,73 H 6,29 N 10,57 Ni 12,65

IR (KBr): 1625 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

Fp.: 135°C (Zers.)

3.2.9 Herstellung von 14f

Eine Suspension von 2,17 g (7,88 mmol) 17, 4,34 g (11,84 mmol) 12b und 4,57 g (39,33 mmol) TMEDA in 30 ml THF wird bei -40°C mit CO_2 gesättigt und anschließend 3 d bei -20°C gerührt. Der entstandene Feststoff wird abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und am ÖV getrocknet.

Erhalten: 0,51 g (1,54 mmol; 20%) 14f

$\text{C}_{14}\text{H}_{31}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ni}$ (332,13) ber. C 50,63 H 9,41 N 12,65 Ni 17,68
gef. C 50,52 H 9,42 N 12,78 Ni 17,61

IR (KBr): 1620 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

Fp.: 138°C (Zers.)

3.2.10 Herstellung von 14g

2,82 g (10,25 mmol) 17, 2,33 g (11,24 mmol) 12d und 5,9 g (50,77 mmol) 5 werden bei -70°C in 50 ml THF vermischt. Anschließend wird die Reaktionslösung bei -30°C mit CO_2 gesättigt und 2 d bei -15°C gerührt. Der entstandene orangefarbene Niederschlag wird bei -50°C abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und am ÖV getrocknet.

Erhalten: 4,15 g (9,74 mmol; 95%) 14g

$\text{C}_{22}\text{H}_{29}\text{N}_3\text{O}_2\text{Ni}$ (426,21) ber. C 62,00 H 6,86 N 9,86 Ni 13,78
gef. C 62,17 H 6,56 N 9,94 Ni 13,86

IR (KBr): 1640 cm^{-1} ($\nu_{\text{C}=\text{O}}$)

Fp.: 140°C (Zers.)

3.2.11 Herstellung von 14h

Zu 1,55 g (5,63 mmol) 17 wird bei -60°C eine Lösung von 1,23 g (5,90 mmol) 12f und 0,96 g (6,15 mmol) 6 in 50 ml THF gegeben. Die Mischung wird bei -30°C mit CO_2 gesättigt und innerhalb von 1 d auf -20°C erwärmt. Anschließend wird noch 1 d bei -10°C gerührt, bevor der rotorangefarbene Niederschlag bei -70°C abfiltriert, mit Diethylether gewaschen und am ÖV getrocknet wird.

Erhalten: 2,50 g (5,35 mmol; 95%) 14h

$\text{C}_{25}\text{H}_{20}\text{N}_4\text{O}_2\text{Ni}$ (467,17) ber. C 64,28 H 4,32 N 11,99 Ni 12,57
gef. C 64,88 H 4,44 N 12,41 Ni 12,90

IR (KBr): 1645 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)

1670 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=N}}$)

Fp.: 106°C (Zers.)

3.3 Oxidation von 14 mit O_2

3.3.1 von 14a in THF

Zu einer Suspension von 1,43 g (3,57 mmol) 14a in 40 ml THF wird bei -20°C aus einer Gasbürette Sauerstoff (1 bar) gegeben. Innerhalb von 1 d wird auf RT erwärmt. Nach anfänglicher Dunkelfärbung wird hierbei die Reaktionsmischung heller und zum Schluß entsteht eine klare grüne Lösung. Die O_2 -Aufnahme beträgt 60 ml (2,5 mmol). Das Lösungsmittel wird abdestilliert und der so erhaltene Rückstand mit 1 N Schwefelsäure hydrolysiert, wobei eine CO_2 -Entwicklung zu beobachten ist. Nun wird dreimal mit Diethylether ausgeschüttelt, neutral gewaschen, über Magnesiumsulfat

getrocknet und eingeengt.

Erhalten : 50,2 % 21 (GC 1)

Die anderen in Tabelle 2 aufgeführten Oxidationen werden analog bei den angegebenen Temperaturen durchgeführt.

3.3.2 von 14b in Benzol

Ansatz: 1,13 g (2,57 mmol) 14b

50 ml Benzol

47 ml (2 mmol) O₂

Verfahren, wie unter 3.3.1 beschrieben, jedoch im Temperaturbereich von 5 - 20°C.

Erhalten: 19% 21 (GC 2)

3.3.3 von 14c in i-Propanol

Ansatz: 1,94 g (5,10 mmol) 14c

30 ml i-Propanol

110 ml (4,6 mmol) O₂

Durchführung, wie unter 3.3.1 beschrieben. Der Hydrolyserückstand wird aus Ethanol umkristallisiert.

Erhalten: 0,45 g (2,56 mmol; 50%) N-tert-Butylbenzamid

3.3.4 von 14d in THF

Ansatz: 1,48 g (3,52 mmol) 14d

30 ml THF

76 ml (3,2 mmol) O₂

Verfahren, wie unter 3.3.1 beschrieben, jedoch im Temperaturbereich von -50°C bis RT.

Erhalten: 0,25 g (1,41 mmol; 40%) N-tert-butylbenzamid (Umkristallisiert aus EtOH)

¹H-NMR bzw. IR sind identisch mit Referenzspektren¹⁰¹⁾.

3.3.5 von 14f in THF

Ansatz: 0,35 g (1,05 mmol) 14f

20 ml THF

23 ml (0,9 mmol) O₂

Verfahren, wie unter 3.3.1 beschrieben.

Erhalten: 54,3 mg (0,42 mmol; 40%) N-Propylbutyramid

MS: m/z 129 (M⁺)

3.3.6 von 13a in THF

Ansatz: 1,42 g (3,99 mmol) 13a

40 ml THF

Verfahren, wie bei 3.3.1 beschrieben.

Erhalten: 7% 21 (GC 2)

3.3.7 von 14c in Diethylether

Zu einer Suspension von 6,3 g (16,57 mmol) 14c in 20 ml Diethylether wird bei -50°C O_2 gegeben und innerhalb von 3 h auf -10°C erwärmt. Es werden 250 ml (10 mmol) O_2 aufgenommen. Der entstandene graugrüne Feststoff wird abfiltriert.

Erhalten: 2,12 g (10,45 mmol; 60%) (TMEDA)Ni(CO₃)

IR-Vergleich

3.3.8 Bestimmung des aktiven Sauerstoffs bei -78°C

1,40 g (3,5 mmol) 14a werden in 30 ml THF bei -78°C mit O_2 versetzt, wobei nur eine langsame O_2 -Aufnahme unter gleichzeitigem Dunklerwerden der Suspension festzustellen ist. Nach 16 h bei -78°C ist eine dunkle Lösung entstanden durch die 2 h ein Argonstrom geleitet wird. Anschließend werden 4 ml einer gesättigten wäßrigen Kaliumiodidlösung und 20 ml Eisessig zugesetzt und auf RT erwärmt. Hierbei tritt eine Braunfärbung ein. Das freigesetzte Iod wird durch Titration mit einer 0,1 N Natriumthiosulfatlösung und Stärke als Indikator bestimmt.

Ergebnis: 2,14 mmol; 61%

3.3.9 Bestimmung des aktiven Sauerstoffs bei RT

Ansatz: 1,61 g (4,02 mmol) 14a

30 ml THF

Verfahren, wie bei 3.3.8 beschrieben, jedoch wird die KI-Lösung erst nach Erwärmen auf RT zugesetzt.

Ergebnis: 0,25 mmol; 6,25 %

4 Herstellung der Diazanickelacyclopentanone vom Typ 37

4.1 von 37b durch Umsetzung von 13a mit 24b

2,04 g (5,73 mmol) 13a werden bei -78°C in 30 ml THF suspendiert und 0,76 g (5,71 mmol) 24b in 20 ml THF zugetropft. Innerhalb von 24 h wird auf RT erwärmt, wieder auf -20°C gekühlt, abfiltriert, dreimal mit kaltem Diethylether gewaschen und im ÖV getrocknet.

Erhalten: 2,03 g (4,15 mmol; 72%) 37b

Analysen s. Tab. 14

4.2 Hydrolyse von 37b

269,6 mg (0,55 mmol) 37b werden in 40 ml Diethylether suspendiert und mit 10 ml 1 N H_2SO_4 versetzt. Nach 4 h wird mit Et_2O ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und im ÖV eingengt. Das erhaltene Produkt wird chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 166,7 mg (0,53 mmol; 95%) 41b

Analysen und Ergebnisse der Hydrolysen der weiteren Verbindungen vom Typ 37 s. Tab. 15.

4.3 Umsetzung von 37b mit CH_3I (18) zu 42

1,20 g (2,45 mmol) 37b werden bei -78°C in 30 ml THF suspendiert und mit 0,69 g (4,86 mmol) CH_3I versetzt. Unter Rühren wird innerhalb von 24 h auf RT erwärmt, wobei eine dunkelrote Lösung entsteht. Nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit 20 ml 1 N H_2SO_4 hydrolysiert, mit Diethylether extrahiert, über Na_2SO_4 getrocknet und im OV eingeeengt. Das erhaltene Produkt wird chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0,342 g (1,04 mmol; 42%) 42

IR (Kap.): 1670 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)

3424 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$)

1518 cm^{-1} ($\delta_{\text{N-H}}$)

MS: m/z 330 (M^+)

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$): $\delta(\text{ppm})$ 7,26 (m, 14H); 6,20 (m, 1H); 5,82 (m, 1H); 2,18 (s, 3H); 1,42 (d, 3H)

$\text{C}_{22}\text{H}_{22}\text{N}_2\text{O}$ (330,43) ber.: C 79,97 H 6,71 N 8,48

gef.: C 79,75 H 6,95 N 8,50

4.4 Umsetzung von 37b mit CH_2Br_2 zu 43

1,86 g (3,80 mmol) 37b werden in 30 ml THF suspendiert und bei -78°C mit 6,61 g (38,01 mmol) CH_2Br_2 versetzt. Innerhalb von 24 h wird auf RT erwärmt und die entstandene rote Lösung noch weitere 24 h gerührt; nach Abziehen des Lösungsmittels wird mit 20 ml 0,5 N H_2SO_4 hydrolysiert, mit CH_2Cl_2 extrahiert, über Na_2SO_4

getrocknet und im ÖV eingeengt. Der Rückstand wird zunächst an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Pentan/Diethylether 1/1) und dann in einer weiteren chromatographischen Aufarbeitung mit Toluol/Essigsäureethylester 5/1 als Elutionsmittel aufgetrennt.

Erhalten: 82,1 mg (0,25 mmol; 6,6%) 43

Fp.: 140°C

IR (KBr): 1698 cm⁻¹ ($\nu_{\text{C=O}}$)

C₂₂H₂₀N₂O (328,41) ber.: C 80,46 H 6,14 N 8,53

gef.: C 80,69 H 6,14 N 8,30

MS: m/z 328 (M⁺)

¹H-NMR (CDCl₃/TMS_{int}): δ (ppm): 7,2 (m, 14H); 5,27 (m, 1H); 4,25 (m, 1H); 3,64 (m, 1H); 2,25 (s, 3H).

4.5 Einstufige Synthese von 37b

Zu 6,45 g (23,45 mmol) 17 werden bei -78°C 4,40 g (24,28 mmol) 12a, 3,12 g (23,43 mmol) 24b und 2,72 g (23,45 mmol) 5 in 40 ml THF gegeben. Innerhalb von 24 h wird auf RT erwärmt, wobei eine rote Suspension entsteht. Nach dem Zusatz von 25 ml Diethylether wird auf -20°C gekühlt, abfiltriert, dreimal mit kaltem Ether gewaschen und im ÖV getrocknet.

Erhalten: 8,21 g (16,78 mmol; 72%) 37b

Die Herstellung und Charakterisierung der anderen Diazanickelacyclopentanone 37 erfolgt analog (s. Tab. 14).

Tabelle 14

Komplex	R	Ausbeute (%)	IR (KBr) (cm ⁻¹) $\nu_{C=O}$	Fp. (Zers.) (°C)	Elementaranalysen ber. (gef.) (%)	C	H	N	Ni
<u>37a</u>	C_6H_5	53	1623	123	$C_{26}H_{32}N_4ONi$ (475,28)	65,71 (65,52)	6,79 (6,97)	11,79 (11,69)	12,35 (12,28)
<u>37b</u>	$p-CH_3C_6H_4$	72	1623	145	$C_{27}H_{34}N_4ONi$ (489,31)	66,28 (66,18)	7,00 (7,19)	11,45 (11,36)	12,00 (11,91)
<u>37c</u>	CH_3	65	1619	129	$C_{21}H_{30}N_4ONi$ (413,21)	61,04 (60,09)	7,32 (7,26)	13,56 (13,90)	14,21 (14,58)
<u>37d</u>	$(CH_2)_3CH_3$	59	1611	93	$C_{24}H_{36}N_4ONi$ (455,29)	63,32 (63,75)	7,97 (8,20)	12,31 (11,96)	12,90 (12,61)
<u>37e</u>	$C(CH_3)_3$	57	1620	96	$C_{24}H_{36}N_4ONi$ (455,29)	63,32 (63,33)	7,97 (7,95)	12,31 (11,71)	12,90 (12,20)
<u>37f</u>	$o-C_6H_4^*$	67	1619	118	$C_{26}H_{38}N_4ONi$ (481,33)	64,88 (65,06)	7,96 (7,70)	11,64 (11,59)	12,20 (12,27)
<u>37h</u>	$p-CH_3C_6H_4^{**}$	97	1621	194	$C_{31}H_{42}N_4ONi$ (529,29)	70,35 (70,08)	4,95 (5,16)	10,59 (10,71)	11,09 (11,15)

* Toluol als Lösungsmittel

** bipy als Ligand

Tabelle 15

Hydrolyseprodukte der Komplexe 37

Nr.	Ausb. (%)	IR (KBr) (cm ⁻¹) $\nu_{\text{C=O}}$ $\nu_{\text{N-H}}$ $\delta_{\text{N-H}}$	MS (m/z) (M ⁺)	¹ H-NMR (CDCl ₃ /TMS _{int}) δ (ppm)	Fp.(Lit.) (°C)
<u>41a</u>	57	1655 3300 1530	302	7,3 (m, 15H); 4,96 (s, 2H)*	82 (75 ¹⁰²)
<u>41b</u>	58	1670 3400 1518 3419	316	7,4 (m, 12H); 7,06 (m, 2H); 4,98 (s, 2H); 2,24 (s, 3H)*	101 (99 ¹⁰³)
<u>41c</u>	83	1640 3370 1522	240	7,2 (m, 10H); 4,84 (s, 2H); 4,18 (b, 1H); 2,69 (s, 3H)	103 (107 ¹⁰⁴)
<u>41d</u>	53	1640 3375 1510	282	7,25 (m, 8H); 7,08 (m, 2H); 4,84 (s, 2H); 4,22 (b, 1H); 3,16 (m, 2H); 1,3 (m, 4H); 0,84 (m, 3H)	48
<u>41e</u>	75	1659 3421 1507	282	7,26 (m, 8H); 7,08 (m, 2H); 4,83 (s, 2H); 4,14 (b, 1H); 1,24 (s, 9H)	73
<u>41f</u>	90	1658 3410 1500	308	7,26 (m, 10H); 4,84 (s, 2H); 3,64 (m, 1H); 1,48 (m, 10H)	116

* d₆-Aceton

5 Kupplung von Azobenzol mit Isocyanaten

5.1 mit Phenylisocyanat (24a) zu 45a

Zu 0,93 g (4,21 mmol) 9 in 30 ml THF werden bei -78°C 0,44 g (3,79 mmol) 5, 0,84 g (4,61 mmol) 44 und 0,50 g (4,19 mmol) 24a gegeben. Innerhalb von 1 d wird auf RT erwärmt, wobei eine dunkelrote Suspension entsteht. Der Feststoff wird abfiltriert, zweimal mit Diethylether gewaschen und am ÖV getrocknet.

Erhalten: 1,42 g (3,04 mmol; 78%) 45a

$C_{25}H_{31}N_5ONi$ (467,27) ber. C 63,05 H 6,56 N 14,71 Ni 12,33
gef. C 63,79 H 6,40 N 14,46 Ni 12,01

IR (KBr): 1628 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)

Fp.: 147°C (Zers.)

5.2 mit p-Tolylisocyanat (24h) zu 45b

Ansatz: 1,30 g (5,86 mmol) 9

0,78 g (5,88 mmol) 24h

0,61 g (5,26 mmol) 5

1,18 g (6,47 mmol) 44

Verfahren, wie unter 5.1 beschrieben.

Erhalten: 2,30 g (4,69 mmol; 89%) 45b

$C_{26}H_{33}N_5ONi$ (490,29) ber. C 63,69 H 6,79 N 14,28 Ni 11,97
gef. C 64,26 H 7,19 N 13,89 Ni 11,53

IR (KBr): 1629 cm^{-1} ($\nu_{C=O}$)

Fp.: 165°C (Zers.)

5.3 Hydrolyse von 45a

0,25 g (0,54 mmol) 45a werden in 30 ml Diethylether suspendiert und mit 10 ml 1 N Schwefelsäure versetzt. Nach 5 h wird mit CHCl_3 ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das LM abdestilliert.

Erhalten: 0,121 g (0,53 mmol; 98%) 46a

Identisch mit Vergleichspräparat¹⁰⁵⁾

5.4 Hydrolyse von 45b

Ansatz: 0,96 g (1,96 mmol) 45b

Verfahren, wie unter 5.3 beschrieben.

Erhalten: 0,46 g (1,92 mmol; 98%) 46b

Identisch mit Vergleichssubstanz, die nach Lit.¹⁰⁵⁾ hergestellt wurde.

6 Kupplung von Aldehyden mit Isocyanaten

6.1 (TMEDA)Ni- η^2 -(C₆H₅CHO) (7) mit 24a

1,18 g (4,20 mmol) 7 werden in 20 ml THF bei -78°C mit 0,50 g (4,20 mmol) 24a versetzt, auf RT erwärmt und 1 d gerührt. Es werden 50 ml Diethylether zugesetzt, man filtriert ab, wäscht zweimal mit kaltem Diethylether und trocknet am OV.

Erhalten : 1,42 g (3,55 mmol; 84%) 47a

IR-Vergleich

Analysen s. Tab. 16.

6.2 Hydrolyse von 47b

0,96 g (2,32 mmol) 47b werden in 40 ml Diethylether suspendiert und mit 20 ml 2 N Schwefelsäure versetzt. Nach 5 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das LM abdestilliert.

Erhalten: 0,54 g (2,23 mmol; 95%) 48b

Die Analysendaten und auch die Ergebnisse der analog durchgeführten Hydrolysen der weiteren Komplexe 47 sind in Tabelle 17 aufgeführt.

6.3 Umsetzung von 47a mit Methyljodid (18)

1,20 g (2,99 mmol) 47a in 50 ml THF werden bei -78°C mit 4,26 g (30,01 mmol) 18 versetzt. Es wird auf RT erwärmt und 2 d gerührt. Die rotbraune Suspension wird eingeeengt, in 50 ml Diethylether aufgenommen und mit 20 ml 2 N Schwefelsäure versetzt. Nach 5 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das LM abdestilliert. Der Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 10/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0,396 g (1,64 mmol; 55%) 49a

IR (KBr): 1687 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)

3298 cm^{-1} ($\nu_{\text{N-H}}$)

1538 cm^{-1} ($\delta_{\text{N-H}}$)

Fp.: 91°C (Lit. $91,5^{\circ}\text{C}^{106}$)

MS: m/z 241

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$) δ (ppm): 1,52 (d, 3H); 5,89 (q, 1H); 6,78 (b, 1H); 7,3 (m, 10H).

6.4 Umsetzung von 47a mit CO zu 50a

1,19 g (2,97 mmol) 47a werden in 30 ml THF suspendiert. Bei -78°C wird das Argon abgepumpt, mit CO (1 bar) aufgefüllt und bei 0°C 1 d gerührt. Es werden 277 ml (11,54 mmol) CO aufgenommen. Die leichter flüchtigen Bestandteile werden abgezogen, der Rückstand wird mit Diethylether extrahiert und eingeengt. Dabei werden 0,47 g erhalten, die säulenchromatographisch vorgereinigt werden (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 10/1).

Erhalten: 0,02 g

GC/MS-Kopplung (OV 1, 20 m; Temp.: $50-300^{\circ}\text{C}$)

m/z 253 (M^{+}) ; identisch mit Vergleichssubstanz¹⁰⁷).

6.5 Einstufige Herstellung von 47a

Zu 3,36 g (15,20 mmol) 9 in 80 ml THF werden bei -78°C 1,76 g (15,20 mmol) 5, 1,77 g (16,68 mmol) 10a und 1,81 g (15,20 mmol) 24a gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von 24 h auf RT erwärmt, wobei eine bräunliche Suspension entsteht. Nun werden 50 ml Pentan zugesetzt, man kühlt auf -20°C ab, filtriert ab, wäscht zweimal mit kaltem Diethylether und trocknet den Rückstand im ÖV.

Erhalten: 5,03 g (12,57 mmol; 83%) 47a

Analysen s. Tab. 16.

Tabelle 16

Ausbeute und Charakterisierung der Komplexe 47 aus der Umsetzung von Isocyanaten (RNCO) mit Benzaldehyd am Lig-Ni⁰-System (Verfahren s. 6.5)

Komplex	R	Ligand	Ausb. IR (KBr) (%)	Fp. (Zers.) (°C)	MS m/z (M ⁺)	Elementaranalysen ber. (gef.)					
						C	H	N	Ni	P	
<u>47a</u>	C ₆ H ₅	TMEDA	83	1643	124	C ₂₀ H ₂₇ N ₃ O ₂ Ni (400,17)	60,03 (59,95)	6,80 (6,86)	10,50 (10,41)	14,57 (14,74)	
<u>47b</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	TMEDA	92	1646	131	C ₂₁ H ₂₉ N ₃ O ₂ Ni (414,19)	60,90 (60,93)	7,06 (7,12)	10,15 (10,21)	14,17 (14,20)	
<u>47c</u>	CH ₃	TMEDA	69	1641	143	C ₁₅ H ₂₅ N ₃ O ₂ Ni (338,10)	53,29 (53,40)	7,45 (7,20)	12,43 (12,38)	17,36 (17,36)	
<u>47d</u>	C ₆ H ₅	bipy	81	1640	133	C ₂₄ H ₁₉ N ₃ O ₂ Ni (440,15)	65,49 (65,55)	4,35 (4,78)	9,55 (9,91)	13,34 (13,86)	
<u>47e</u>	p-CH ₃ -C ₆ H ₄	bipy	83	1644	133	C ₂₅ H ₂₁ N ₃ O ₂ Ni (454,18)	66,12 (65,39)	4,66 (5,06)	9,25 (9,36)	12,93 (14,18)	
<u>47f</u>	C ₆ H ₅	TCP	78	1558	137	C ₃₂ H ₄₄ N ₃ O ₂ PNi (564,40)	68,10 (68,32)	7,86 (7,78)	2,48 (2,45)	10,40 (10,28)	5,49 (5,42)

Tabelle 17

Ausbeute und Charakterisierung der Carbamidsäurebenzylester 48
aus den Hydrolysen von 47a, 47b, 47c und 47f

Nr.	Ausb. (%)	IR (KBr) (cm ⁻¹)			¹ H-NMR(CDCl ₃ /TMS _{int}) δ(ppm)	Fp.(Lit.) (°C)	MS m/z (M ⁺)
		ν _{C=O}	ν _{N-H}	δ _{N-H}			
<u>48a</u>	68 ^{**} 80 ^{***}	1693	3276	1549	5,18 (s, 2H); 6,73 (b, 1H); 7,2(m, 2H); 7,4 (m, 8H).	77(77 ¹⁰⁸)	227
<u>48b</u>	95	1708 1730 1743 [*]	3320	1542	2,22 (s, 3H); 5,14 (s, 2H); 6,82 (b, 1H); 7,08 (m, 2H); 7,35 (m, 5H); 7,28 (m, 2H).	82 (83 ¹⁰⁸)	241
<u>48c</u>	76	1707 [*]	3345 [*]	1539 [*]	2,62 (d, 3H); 5,03 (s, 2H); 5,21 (b, 1H); 7,29 (s, 5H)	fl. ¹⁰⁹	165

* kapilar

** aus 47a

*** aus 47f

6.6 Thermolyse von 47a

2,49 g (6,22 mmol) 47a werden in 30 ml Xylol suspendiert und 4 d auf 120°C erwärmt. Das entstehende Gas wird in einer Gasbürette aufgefangen (78 ml, 3,25 mmol; 52% CO₂). Nach Abziehen des Lösungsmittels wird der Rückstand bei 80°C am HV sublimiert.

Erhalten: 0,66 g (3,65 mmol; 59%) 12a

6.7 Umsetzung von Zimtaldehyd (10d) mit 24a am Lig-Ni⁰

Zu 0,52 g (1,89 mmol) 17 in 40 ml o-Xylol werden bei -78°C 0,92 g (3,51 mmol) 52, 4,99 g (37,76 mmol) 10d und 4,49 g (37,69 mmol) 24a gegeben. Es wird langsam auf RT erwärmt und weitere 17 h gerührt. Das entstehende Gas wird aufgefangen (300 ml, 12,50 mmol; 30%; CO₂). Am HV werden alle flüchtigen Bestandteile abgezogen, der Rückstand mit Diethylether digeriert. Nach Abdestillation des LM wird am HV bei 50°C sublimiert.

Erhalten: 4,61 g (22,03 mmol; 58% bez. auf 10d) 12d

IR- und ¹H-NMR-Vergleich¹¹⁰).

6.8 Katalytische Herstellung von N-Benzylidenanilin (12a)

3,17 g (26,61 mmol) 24a und 11,31 g (106,57 mmol) 10a werden in 40 ml o-Xylol auf -78°C gekühlt. Nun werden 0,041 g (0,15 mmol) 17 und 0,017 g (0,21 mmol) Pyridin zugegeben. An einer Bürette wird auf 120°C erwärmt. Nach 0,5 h sind schon mehr als 80% der theoretisch möglichen CO₂-Menge entstanden. Nach 2 h wird, da keine merkliche Gasentwicklung mehr zu erkennen ist, die Reaktion abgebrochen. Am OV wird nun zunächst das LM abgezogen

und dann 3 h bei 80°C sublimiert.

Erhalten: 4,52 g (24,94 mmol; 94%) 12a

Die Durchführung der anderen in Tabelle 8 aufgeführten Versuche erfolgt analog.

6.9 47f als Katalysator

Zu 0,187 g (0,33 mmol) 47f in 30 ml o-Xylol werden bei -78°C 4,92 g (41,30 mmol) 24a und 17,60 g (165,83 mmol) 10a gegeben. An der Bürette wird auf 120°C erwärmt. Innerhalb von weniger als 0,5 h entstehen schon 80% der theoretisch möglichen CO₂-Menge. Nach 1 h wird die Reaktion abgebrochen, das LM abgezogen und bei 60°C 3 h am OV sublimiert.

Erhalten: 7,12 g (39,28 mmol; 95%) 12a

7 Umsetzungen mit 1,2-Dienen

7.1 Herstellung des Azanickelacyclopentanons 62a

Zu 1,10 g (4,97 mmol) 9 in 15 ml THF werden bei -78°C 0,57 g (4,90 mmol) TMEDA, 0,59 g (4,95 mmol) 24a und 0,50 g (7,34 mmol) 59b gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von 15 h auf -15°C erwärmt, wobei eine orangerote Suspension entsteht. Nach Zugabe von 20 ml Pentan wird abfiltriert, der Feststoff zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und an der Olpumpe getrocknet.

Erhalten: 1,21 g (3,34 mmol; 67%) 62a

Analysen siehe Tab. 18

Die Herstellung der Komplexe 60, 62b, 62c, 65a und 65b erfolgt analog (Vergleiche Tab. 10 und 18).

Tabelle 18

Aus Isocyanaten und 1,2-Dienen am Lig-Ni⁰-System hergestellte Nickelafünfringe

Ligand Isocyanat		1,2-Dien Komplex Ausbeute (%)		IR(KBr) Fp. (Zers.) $\nu(\text{C}=\text{O})$ ($^{\circ}\text{C}$) (cm^{-1})		Elementaranalysen (gef. (ber.)) (%)				
							C	H	N	Ni
TMEDA	<u>24a</u>	<u>59a</u>	60	43	1566 1577	174	57,76 (57,52)	7,73 (7,54)	12,54 (12,58)	17,48 (17,57)
TMEDA	<u>24a</u>	<u>59b</u>	<u>62a</u>	67	1570	160	59,74 (59,70)	8,10 (8,07)	11,54 (11,60)	16,36 (16,21)
bipy	<u>24a</u>	<u>59b</u>	<u>62b</u>	44	1579	214	65,03 (65,69)	5,24 (5,27)	10,41 (10,46)	14,66 (14,61)
TMEDA	<u>24c</u>	<u>59b</u>	<u>62c</u>	35	1571	86	51,65 (52,03)	8,73 (9,07)	14,15 (15,33)	19,94 (19,56)
TMEDA	<u>24a</u>	<u>59c</u>	<u>65a</u>	58	1566 1578	138	59,06 (58,65)	7,30 (7,82)	12,05 (12,07)	16,78 (16,86)
bipy	<u>24a</u>	<u>59c</u>	<u>65b</u>	69	1581	151	64,98 (64,97)	5,05 (4,94)	10,92 (10,83)	15,06 (15,14)

7.2 Hydrolyse von 62a

0,12 g (0,33 mmol) 62a werden in 20 ml Diethylether suspendiert und mit 5 ml 1 N Schwefelsäure versetzt. Nach 0,5 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet, das Lösungsmittel abdestilliert und der Rückstand an der Ölpumpe getrocknet. Danach wird das Produkt chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 1/1) gereinigt.

Erhalten: 0,04 g (0,21 mmol, 63%) 63 und 64 (rel. Molverhältnis 92/8)

Die Hydrolyse der anderen Komplexe erfolgt analog (Tab. 19).

7.3 Umsetzung von 62a mit CO zu 71

0,50 g (1,38 mmol) 62a werden in 30 ml THF suspendiert. Nach Abkühlen auf -78°C wird das Argon abgepumpt, über eine Gasbürette CO (1 bar) eingeleitet und 24 h bei 20°C gerührt. Es werden 147 ml (6,13 mmol) CO aufgenommen. An der Ölpumpe werden die leichter flüchtigen Bestandteile abgezogen. Der Rückstand wird mit Diethylether extrahiert. Der Extrakt wird mit Wasser gewaschen, über Magnesiumsulfat getrocknet und an der Ölpumpe eingengt. Der Rückstand wird aus i-Propanol umkristallisiert.

Erhalten: 0,20 g (0,93 mmol; 67%) 71

Die Umsetzung von 65a mit CO zu 69 erfolgt analog (Tab. 19).

7.4 Herstellung von 70 aus 62a mit Methyljodid

0,19 g (0,52 mmol) 62a werden in 10 ml Diethylether bei -30°C mit 0,37 g (2,61 mmol) Methyljodid versetzt und 5 d bei 20°C ge-

rührt. Nach der Hydrolyse mit 10 ml 1 N Schwefelsäure wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 5/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0,03 g (0,15 mmol; 29%) 70

Daten siehe Tab. 19.

7.5 Versuch 2 (Tabelle 9, S. 56)

Zu 0,74 g (3,35 mmol) (CDT)Ni (9) in 10 ml THF werden bei -78°C 0,39 g (3,35 mmol) TMEDA (5) und 0,27 g (4,99 mmol) 1,2-Butadien (59c) gegeben. Innerhalb von 1,5 h werden bei -40°C 0,39 g (3,27 mmol) Phenylisocyanat (24a) in 20 ml THF zugetropft. Nach 0,5 h werden 30 ml Pentan zugegeben und der entstandene Niederschlag abfiltriert. Der orange Feststoff wird mit Pentan gewaschen und an der Olpumpe getrocknet.

Erhalten: 0,65 g (1,87 mmol; 56%) 65a

IR-Vergleich

0,35 g (1,00 mmol) 65a werden in 20 ml Diethylether suspendiert und mit 15 ml 1 N Schwefelsäure versetzt. Nach 1 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Der Rückstand wird gaschromatographisch untersucht.

Erhalten: rel. Molverhältnis 66/68 = 92/8 (GC 5)

Die Durchführung der Versuche 1 und 3-6 erfolgt analog (Tab. 9).

7.6 Herstellung von 72 aus 62a

0,46 g (1,27 mmol) 62a werden in 15 ml Toluol bei 20°C 2 d mit 0,18 g (1,27 mmol) Acetylendicarbonsäuredimethylester (20) gerührt. Nach der Zugabe von 20 ml Pentan wird abfiltriert, der bräunliche Feststoff mit Pentan gewaschen und an der Ölpumpe getrocknet. Der Feststoff wird in 40 ml Diethylether suspendiert und mit 15 ml 1 N Schwefelsäure versetzt. Nach 0,2 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und an der Ölpumpe eingeeengt. Der Rückstand wird chromatographisch an Kieselgel (Elutionsmittel Toluol/Diethylether 1/1) aufgetrennt.

Erhalten: 0,12 g (0,36 mmol; 28% bezogen auf 62a) 72

Daten siehe Tab. 19.

7.7 Herstellung von 78 aus 62b

0,42 g (1,04 mmol) 62b werden bei -30°C mit 1,15 g (2,09 mmol) $(\text{NH}_4)_2\text{Ce}(\text{NO}_3)_6$ in 20 ml Acetonitril umgesetzt. Nach 0,5 h wird die Reaktionslösung in eine Ammoniumchloridlösung gegeben, das LM abgezogen und der Rückstand mit Chloroform ausgeschüttelt. Die organische Phase wird über Magnesiumsulfat getrocknet und das LM abdestilliert. Der Rückstand wird aus Essigester/Diethylether umkristallisiert.

Erhalten: 72,8 mg (0,19 mmol; 37%) 78

MS: m/z (M^+) 376

Fp.: 203°C

$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$, 400MHz): δ ppm 1,72 (s, 6H); 1,79 (s, 6H); 2,54 (s, 4H); 7,09 (t, 2H); 7,31 (t, 4H); 7,61 (d, 4H); 8,26 (b, 2H).

Tabelle 19: IR, $^1\text{H-NMR}$, MS und Fp. der durch Umsetzung der Komplexe 60, 62 und 65 erhaltenen Verbindungen.

Verb. Ausbeute (%)	IR (KBr) (cm^{-1}) $\nu(\text{N-H})$ $\delta(\text{N-H})$ $\nu(\text{C=O})$	$^1\text{H-NMR}$ ($\text{CDCl}_3/\text{TMS}_{\text{int}}$) $\delta(\text{ppm})$	MS m/z (M^+)	Fp. (Lit) ($^{\circ}\text{C}$)
	identisch Sadtler ¹¹¹⁾			
<u>61a</u>	47		161	87 (87) ¹¹²⁾
<u>63a</u>	58	3300(s) 1538(vs) 1644(vs)	189	93 (93-94) ¹¹³⁾
<u>64a</u>	11*	3245(w) 1540(s) 1654(s)	189	88
		1,66(s, 3H); 1,81(s, 6H); 7,3 (m, 6H).		
		1,09(d, 6H); 2,87(m, 1H); 5,30(d, 1H); 5,56(s, 1H); 7,3(m, 6H).		
<u>66</u>	61**	3280(m) 1538(s) 1661(vs)	175	77 (77) ¹¹⁴⁾
		1,76(m, 3H); 1,90(m, 3H); 6,50(m, 1H); 7,5(m, 6H).		
<u>67</u>	22**	3275(m) 1538(vs) 1661(vs)	175	82 (82) ¹¹⁵⁾
		1,11(t, 3H); 2,40(m, 2H); 5,38(t, 1H); 5,69(s, 1H); 7,3(m, 6H).		
<u>69</u>	65	1710(vs) 1775(m)	211	124
		1,85(m, 3H); 3,32(m, 2H); 7,00(m, 1H); 7,4(m, 5H).		
<u>70</u>	29	3260(s) 1530(vs) 1636(vs)	203	96
		1,05(t, 3H); 1,70(s, 3H); 1,80(s, 3H); 2,30(q, 2H); 7,2(m, 6H).		
<u>71</u>	67	1700(vs) 1768(s)	215	116
		1,85(s, 3H); 2,31(b, 3H); 3,30(b, 2H); 7,4(m, 5H).		
<u>72</u>	28	3250(w) 1535(m) 1638(s)	331	97
		1,70(s, 3H); 1,85(s, 3H); 3,34(b, 2H); 3,63(s, 3H); 3,79(s, 3H); 5,89(s, 1H); 7,3(m, 5H); 7,94(b, 1H).		

* aus Hydrolyse von 62b

** aus Versuch 5

8 Reaktionen von Alkenen mit Isocyanaten am $\text{Li}\text{-Ni}^0$

8.1 Herstellung des Azanickelacyclopentanons 82a

Zu 4,14 g (15,05 mmol) $(\text{COD})_2\text{Ni}$ (17) in 50 ml THF werden bei -78°C 4,22 g (15,04 mmol) TCP (51), 1,79 g (15,03 mmol) Phenylisocyanat (24a) und 3,73 ltr. (155 mmol) Ethylen gegeben. Unter Rühren wird innerhalb von 20 h auf -10°C erwärmt, wobei eine braune Suspension entsteht. Nach Zugabe von 50 ml Pentan wird abfiltriert, der Feststoff zweimal mit kaltem Pentan gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 5,52 g (11,35 mmol; 75%) 82a

Die Herstellung der Komplexe 82b und 87 erfolgt analog (Tabelle 20).

8.2 Hydrolyse von 82a

386,4 mg (0,82 mmol) 82a werden in 10 ml THF suspendiert, auf -40°C gekühlt und mit 2 ml 10 N HCl/MeOH-Lösung versetzt. Innerhalb von 5 h wird auf RT erwärmt, das LM abgezogen, mit Diethylether/Chloroform ausgeschüttelt, mit NaHCO_3 neutralisiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das LM abdestilliert.

Erhalten: 83% 83a (GC 6)

Identisch mit Vergleichspräparat¹¹⁶⁾

8.3 Herstellung von 82c

8.3.1 Durch Umsetzung von Lig-Ni^{O} mit 24a und Ethylen

Zu 2,28 g (3,06 mmol) $(\text{TPP})_2\text{Ni}(\text{CDT})^{100}$ in 20 ml THF werden bei -78°C 0,36 g (3,02 mmol) 24a gegeben und unter Ethylen (1 bar) innerhalb von 3 d auf 40°C erwärmt, wobei eine braune Suspension entsteht. Nach Zugabe von 30 ml Pentan wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 1,21 g (2,58 mmol; 84%) 82c

8.3.2 Durch Umsetzung von $(\text{TPP})_2\text{Ni}(\text{C}_2\text{H}_4)$ (90) mit 24a

Zu 2,81 g (4,59 mmol) 90 in 20 ml Toluol werden bei -78°C 0,55 g (4,62 mmol) 24a gegeben und unter Ethylen (1 bar) auf 40°C erwärmt. Nach Zusatz von 30 ml Pentan wird abfiltriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet. Erhalten: 1,33 g. Hiervon werden 0,81 g in 20 ml Toluol unter Ethylen (1 bar) 0,5 h auf 40°C erwärmt und anschließend filtriert.

Erhalten: 0,59 g (1,26 mmol; 45%) 82c.

8.3.3 Durch Umsetzung von $(\text{TPP})_2\text{Ni}(\text{C}_6\text{H}_5\text{NCO})$ (31) mit Ethylen

1,34 g (1,91 mmol) (31) werden in 20 ml THF unter Ethylen (1 bar) innerhalb von 17 h von -78°C auf 20°C erwärmt. Nach Zusatz von 30 ml Pentan wird der Feststoff abfiltriert, gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 0,17 g (0,36 mmol; 19%) 82c.

8.4 Herstellung von 86

Zu 0,50 g (1,07 mmol) 82c in 20 ml THF werden bei -78°C 0,99 g (2,48 mmol) dppe (85) gegeben und innerhalb von 6 h auf 20°C erwärmt. Nach Zusatz von 20 ml Pentan wird filtriert, mit Pentan gewaschen und getrocknet.

Erhalten: 0,55 g (0,91 mmol; 85%) 86

^{13}C -NMR $\delta(\text{ppm})$ in CD_2Cl_2 : C^3 20,1 ($J_{\text{PC}} 24,7/55,7$ Hz); C^2 38,9 ($J_{\text{PC}} 3,1$ Hz); C^1 188,7 ($J_{\text{PC}} 10,0/2,2$ Hz).

^1H -NMR (80 MHz): $\delta(\text{ppm})$ 1,06 (m, 2H); 2,37 (m, 2H) ($J = 6,7$ Hz).

^{31}P -NMR $\delta(\text{ppm}/\text{H}_3\text{PO}_4 \text{ ext})$: 42,0 (d, $J = 1,8$ Hz); 59,4 (d, $J = 1,8$ Hz)

8.5 Umsetzung von 82c mit CO

0,10 g (0,21 mmol) 82c in 10 ml THF werden bei -78°C mit Kohlenmonoxid (1 bar) versetzt und 2 h bei 20°C gerührt. Das Lösungsmittel wird abdestilliert, der Rückstand mit Diethylether digeriert, eingeengt und sublimiert.

Erhalten: 26 mg (0,148 mmol; 71%) 84a

Identität mit Vergleichspräparat¹¹⁷⁾

8.6 Hydrolyse von 87 vor und nach dem Erwärmen unter Propen

225,6 mg (0,45 mmol) 87 werden in 20 ml Toluol suspendiert und mit 10 ml 1 N Schwefelsäure hydrolysiert. Nach 5 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das LM abdestilliert.

Erhalten: 62,4 mg (0,38 mmol; 85%) 88 und 89 im rel. Molverhältnis von 95/5 (GC 4)

0,24 g (0,49 mmol) 87 werden in 20 ml Toluol suspendiert und unter Propen (1 bar) 5 h auf 40°C erwärmt. Dann wird mit 10 ml 1 N Schwefelsäure hydrolysiert, mit Diethylether ausgeschüttelt, getrocknet und das Lösungsmittel abdestilliert. Die Reinigung erfolgt chromatographisch an Kieselgel 60 (Elutionsmittel Toluol/-Diethylether 1/1).

Erhalten: 44,0 mg (0,27 mmol; 57%) 88 und 89

Identität mit Referenzsubstanzen. Molverhältnis von 88/89 91/9 (GC 4)

8.7 Umsetzung von 87 mit CO

0,63 g (1,27 mmol) 87 werden in 30 ml THF suspendiert, auf -78°C gekühlt und mit CO (1 bar) versetzt. Es wird langsam auf RT erwärmt und 15 h gerührt. (CO-Aufnahme 68 ml, 2,83 mmol). Das Lösungsmittel wird abgezogen und der Rückstand aus i-Propanol umkristallisiert.

Erhalten: 78,7 mg (0,42 mmol; 33%) 84b

Aus Ethylen bzw. Propen mit Isocyanaten 24 am Lig-Nickel(O)-System
erhaltene Azanickelacyclopentanone 82, 86 und 87.

Nr.	Ligand	Alken	R	R-N=C=O (%)	Ausbeute (%)	IR(KBr) $\nu_{C=O}$ (cm ⁻¹)	Fp. (°C)	Zers.) (%)	Elementaranalysen (Gef. (ber.)) (%)				
									C	H	N	P	Ni
<u>82a</u>	TCP	C ₂ H ₄	C ₆ H ₅	75	1510	170	C ₂₇ H ₄₂ NOPNi (486,36)	67,10 (66,68)	9,05 (8,71)	2,66 (2,88)	6,04 (6,37)	11,61 (12,07)	
<u>82b</u>	TCP	C ₂ H ₄	p-CH ₃ C ₆ H ₄	67	1515	172	C ₂₈ H ₄₄ NOPNi (500,35)	67,10 (67,22)	8,93 (8,86)	2,84 (2,80)	6,11 (6,19)	11,76 (11,73)	
<u>82c</u>	TPP	C ₂ H ₄	C ₆ H ₅	45	1513	167	C ₂₇ H ₄₂ NOPNi (468,18)	69,89 (69,27)	5,26 (5,17)	2,98 (2,99)	6,32 (6,67)	12,21 (12,54)	
<u>86</u>	dppe	C ₂ H ₄	C ₆ H ₅	85*	1602	183	C ₃₅ H ₃₃ NOP ₂ Ni (604,32)	69,70 (69,56)	6,00 (5,50)	2,19 (2,32)	9,79 (10,25)	9,22 (9,72)	
<u>86</u>	TCP	C ₃ H ₆	C ₆ H ₅	78	1508	164	C ₂₈ H ₄₄ NOPNi (500,35)	66,43 (67,22)	8,49 (8,86)	2,65 (2,80)	5,80 (6,19)	10,73 (11,73)	

* bezogen auf eingesetztes 82c

8.8 Umsetzung von 82a mit Ethylen (Tab. 12)

1,24 g (2,55 mmol) 82a werden in einem Autoklaven in 60 ml THF suspendiert. Anschließend werden 50 bar C_2H_4 aufgepresst und langsam auf 100°C erwärmt. Nach 17 h wird entspannt, das LM abgezogen, der Rückstand in Diethylether aufgenommen, mit 1 N Schwefelsäure hydrolysiert, mit Diethylether ausgeschüttelt und nach Trocknen über Magnesiumsulfat wird das LM abdestilliert.

Die Analyse erfolgt mit Hilfe der Gaschromatographie (GC 6). Die Ergebnisse sind in Tabelle 12 aufgeführt.

8.9 Umsetzung von 24a mit Ethylen am Lig-Ni⁰-Katalysator

0,56 g (2,04 mmol) 17, 0,57 g (2,04 mmol) 51 und 1,21 g (10,19 mmol) 24a werden mit 50 ml THF in einen Autoklaven gegeben. Bei -30°C werden 10 bar CO aufgepresst und innerhalb von 7 h auf RT erwärmt. Anschließend wird noch 24 h bei RT und 2 d bei 54°C gerührt. Die Aufarbeitung erfolgt, wie unter 8.8 beschrieben.

Die Ergebnisse sind in Tabelle 13 zusammengefaßt.

8.10 Herstellung von 100

0,83 g (3,06 mmol) 76 werden mit 0,36 g (3,06 mmol) 24a in 50 ml THF bei 60°C 16 h und anschließend 7 h bei 75°C umgesetzt; der rote Niederschlag wird abfiltriert, mit THF gewaschen und am ÖV getrocknet.

Erhalten: 0,98 g (2,51 mmol; 82 %) 100

$C_{21}H_{21}N_3ONi$ (390,12) ber. C 64,65 H 5,43 N 10,77 Ni 15,05
gef. C 63,90 H 5,39 N 11,09 Ni 15,59

IR (KBr): 1575 cm^{-1} ($\nu_{\text{C=O}}$)

Fp.: 170°C (Zers.)

8.11 Hydrolyse von 100

0,49 g (1,81 mmol) 100 werden in Diethylether suspendiert und mit 10 ml 1 N Schwefelsäure versetzt. Nach 5 h wird mit Diethylether ausgeschüttelt, über Magnesiumsulfat getrocknet und das LM abgezogen.

Erhalten: 261,4 mg (1,48 mmol; 82%) 93 (GC 6)

Identisch mit Vergleichspräparat

8.12 Thermolyse von 100

0,36 g (0,92 mmol) 100 werden in 50 ml Toluol suspendiert und 3 d unter Rückfluß erwärmt. Anschließend wird mit 1 N Schwefelsäure hydrolysiert, über Magnesiumsulfat getrocknet und das Lösungsmittel abgezogen.

Erhalten (GC 6): 4,38 mg (0,025 mmol; 2,75 %) 92

12,34 mg (0,070 mmol; 7,70 %) 94

14,23 mg (0,080 mmol; 8,69 %) 93

16,77 mg (0,096 mmol; 10,45 %) 2-Pentensäureanilid

C Literatur

- 1) R. F. Heck,
"Organotransition Metal Chemistry",
Academic Press, New York - London 1974.
- 2) J. Tsuj,
"Organic Synthesis by Means of Transition Metal Complexes",
Springer Verlag, Berlin - Heidelberg - New York 1975.
- 3) K.-H. Schmidt,
Chem. Ind., **36** (1984) 380.
- 4) W. Keim,
Chem. Ind., **36** (1984) 397.
- 5) G. Wilke,
in "Fundamental Research in Homogenous Catalysis",
Vol. 3, S. 1, M. Tsutsui (Ed.). Plenum Press,
New York- London 1979.
- 6) K. Kosswig,
Chem.-Ztg., **96** (1972) 773.
- 7) R. J. Puddephatt,
Comments Inorg. Chem., **2** (1982) 69.

G. Wilke,
Pure Appl. Chem., **50** (1978) 677.
- 8) A. Behr,
"Activation of Carbon Dioxide Via Coordination to Transition
Metal Complexes", in: W. Keim (Ed.): "Catalysis in C₁
Chemistry", D. Reidel Publishing Co., Dordrecht 1983.
- 9) A. L. Lapidus und Yang Yung Ping,
Russ. Chem. Rev., **50** (1981) 63.
- 10) D. Görgmeier,
Politische Studien, **1** (1980) 53.
- 11) Chem. Eng. News, **60** (1980) 23.
- 12) T. Ito und A. Yamamoto,
J. Synth. Org. Chem. Jpn., **34** (1976) 308.
- 13) M. Aresta und C. F. Nobile,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1975**, 636;
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1977**, 708.
- 14) S. Sakaki, K. Kitaura und K. Morokuma,
Inorg. Chem., **21** (1982) 760.
- 15) G. Fachinetti, C. Biran, C. Floriani,
A. Chiesi-Villa und C. Guastini,
J. Am. Chem. Soc., **100** (1978) 1921.

- 16) J. C. Calabrese, T. Herskovitz und J. B. Kinney,
J. Am. Chem. Soc., **105** (1983) 5914.
- 17) R. Eisenberg und D. E. Hendriksen,
Adv. Cat., **28** (1979) 79; und dort zit. Literatur.
- 18) R. J. De Pasquale,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1973**, 157.
- 19) P. Binger und H.-J. Weintz,
Chem. Ber. **117** (1984) 654.

Y. Inoue, T. Hibi, M. Satake und H. Hashimoto,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1979**, 982
- 20) N. v. Kutenov, D. Neubauer und K. Bittner (Badische
Anilin und Soda Fabrik AG) D.B.P. 1 259 867 (1968);
Chem. Abstr., **68** (1968) 95334c.
- 21) A. L. Lapidus, S. D. Piroshkov und A. A. Koryakin,
Izv. Akad. Nauk SSSR, Ser. Khim., **12** (1978) 2814.
- 22) Y. Sasaki, Y. Inoue und H. Hashimoto,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1976**, 605.

A. Musco, C. Perego und V. Tartari,
Inorg. Chim. Acta, **28** (1978) L 147.
- 23) Y. Inoue, Y. Itoh und H. Hashimoto,
Chem. Lett., **1977**, 855;
Chem. Lett., **1978**, 633.

Y. Inoue, Y. Itoh, H. Kazama und H. Hashimoto,
Bull. Chem. Soc. Japan, **53** (1980) 3329.
- 24) G. Burkhart und H. Hoberg,
Angew. Chem., **94** (1982) 75;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **21** (1982) 76;
Angew. Chem. Suppl., **1982**, 147.
- 25) S. Stobbe,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1979.
- 26) H. Hoberg und D. Schaefer,
J. Organomet. Chem., **238** (1982) 383.
- 27) J. Kaiser, J. Sieler, U. Braun, L. Golič, E. Dinjus
und D. Walther,
J. Organomet. Chem, **224** (1982) 81.
- 28) E. Dinjus, J. Kaiser, J. Sieler und D. Walther,
Z. Anorg. Allg. Chem., **483** (1981) 63.
- 29) K. Blum,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1978.
- 30) H. B. Bürgi und J. D. Dunitz,
Chem. Commun., **1969**, 472.

- 31) O. Kennard, D. G. Watson, F. H. Allen, N. W. Isaacs, W. D. S. Motherwell, R. C. Petersen und W. G. Town,
Molecular Structures and Dimensions, Vol. 1A,
Oosthoek Publ. Comp., Utrecht 1973.
- 32) P. W. Jolly, S. Stobbe, G. Wilke, R. Goddard,
C. Krüger, J. C. Sekutowski und Y.-H. Tsay,
Angew. Chem., **90** (1978) 144;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **17** (1978) 124.
- 33) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, J. Kaiser, O.
Lindquist und L. Anderson,
J. Organomet. Chem., **240** (1982) 289.
- 34) D. Walther,
Z. Chem., **15** (1975) 72.
- 35) H. Hoberg, D. Schaefer, G. Burkhart, C. Krüger
und M. J. Romão,
J. Organomet. Chem., **266** (1984) 203.
- 36) A. H. Riebel, R. E. Erickson, C. J. Abshire
und P. S. Bailey,
J. Am. Chem. Soc., **82** (1960) 1801.
- 37) R. E. Miller,
J. Org. Chem., **26** (1961) 2327.
- 38) B. Rindone, E. Santaniello und C. Scolastico,
Tetrahedron Lett., **1972** 19.
- 39) N. Toshima und H. Hirai,
Tetrahedron Lett., **1970** 433.
- 40) D. Walther, E. Dinjus, J. Sieler, N. N. Thanh,
W. Schade und I. Leban,
Z. Naturforsch., **38b** (1983) 835.
- 41) P. Heimbach,
Dissertation, RWTH Aachen 1961.
- 42) G. Wilke, H. Schott und P. Heimbach,
Angew. Chem., **79** (1967) 62;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **6** (1967) 92.
- 43) W. D. Emmons,
J. Am. Chem. Soc., **79** (1957) 5739.
- 44) K. Weissmehl und H.-J. Arpe,
"Industrielle Organische Chemie", Verlag Chemie,
Weinheim - New York 1976.
- 45) O. Bayer,
Angew. Chem., **59** (1947) 257.
- 46) K. H. Büschel,
in: "Pflanzenschutz und Schädlingsbekämpfung",
Georg Thieme Verlag, Stuttgart 1977.

- 47) B. A. Arbuzov und N. N. Zobova,
Synthesis, **1974**, 461.
- 48) A. W. Hoffmann,
Chem. Ber., **3** (1860) 761;
Chem. Ber., **4** (1861) 246.
- 49) V. E. Shashoua,
J. Am. Chem. Soc., **81** (1959) 3156.
V. E. Shashoua, W. Sweny und R. F. Tietz,
J. Am. Chem. Soc., **82** (1960) 866.
- 50) R. Richards und G. Rouschias,
J. Am. Chem. Soc., **98** (1976) 5729.
- 51) H. L. M. van Gaal und J. P. J. Verlaan,
J. Organomet. Chem., **133** (1977) 93.
- 52) H. Hoberg und J. Korff,
J. Organomet. Chem., **150** (1978) C 20.
- 53) H. Hoberg und B. W. Oster,
J. Organomet. Chem., **252** (1983) 359.
- 54) H. Hoberg, B. W. Oster, C. Krüger und Y. H. Tsay,
J. Organomet. Chem., **252** (1983) 365.
- 55) Y. Ohshiro, K. Kinugasa, T. Minami und T. Agawa,
J. Org. Chem., **35** (1970) 2136.
- 56) J. Tsuji,
Acc. Chem. Res., **6** (1973) 8.
- 57) T. Kashiwagi, M. Hidai, Y. Uchida und A. Misono,
J. Polymer Sci., **8** (1970) 173.
- 58) H. Ulrich, B. Tucker und A. A. R. Sayigh,
Tetrahedron Lett., **1967**, 1731.
- 59) P. Hong und H. Yamazaki,
Tetrahedron Lett., **1977**, 1333.
- 60) P. Hong und H. Yamazaki,
Synthesis, **1977**, 50.
- 61) H. Hoberg und B. W. Oster,
Synthesis, **1982**, 324.
- 62) H. Hoberg und B. W. Oster,
J. Organomet. Chem., **234** (1982) C 35.
- 63) R. Richter und H. Ulrich,
"The chemistry of cyanates and their thio derivatives"
Part 2, S. Patai (Ed.), J. Wiley & Sons, Chichester - New
York - Brisbane - Toronto 1977.

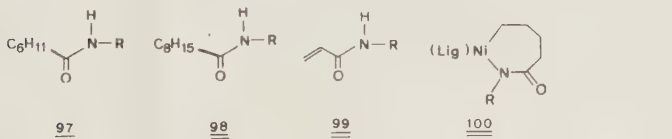
- 64) E. Dinjus, I. Gorski, H. Matschiner, E. Uhlig und D. Walther,
Z. Anorg. Allg. Chem., **436** (1977) 39.
- 65) M. Green, S. K. Shakshooki und F. G. A. Stone,
J. Chem. Soc. A, **1971**, 2828.
R. Countryman und B. R. Penfold,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1971**, 1598.
- 66) C. A. Tolman,
J. Am. Chem. Soc., **92** (1970) 2956.
- 67) H. Diem und A. Hilt,
in: Ullmanns Encyklopädie der technischen Chemie, 4. Auflage,
Verlag Chemie Weinheim 1976, Bd. 11, S. 687.
- 68) H. Staudinger und R. Endle,
Chem. Ber., **50** (1917) 1042.
- 69) E. Niwa, H. Aoki, H. Tanaka, K. Munakata und M. Namiki,
Chem. Ber., **99** (1966) 3932.
- 70) J. Drapier, A. J. Hubert und P. Teyssié,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1972**, 484.
- 71) J. Drapier, M. T. Hoornaerts, A. J. Hubert und P. Teyssié,
J. Mol. Cat., **11** (1981) 53.
- 72) K. Radine,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1984.
- 73) D. Walther,
Z. Chem., **17** (1977) 348.
- 74) I. S. Kolomnikov, Y. D. Koreshkov, T. S. Lobeeva
und M. E. Volpin,
J. Chem. Soc., Chem. Commun., **1970**, 1432.
- 75) T. S. Jacobs,
in: "The Chemistry of Allenes", Vol. 2,
S. R. Landor (Ed.), Academic Press, London 1982.
P. W. Jolly und G. Wilke,
"The Organic Chemistry of Nickel, Vol. II,
Academic Press, New York 1975, S. 117.
- 76) S. Otsuka, K. Mori und F. Imaizumi,
J. Am. Chem. Soc., **87** (1965) 3017.

- 77) S. Otsuka, A. Nakamura, K. Tani und S. Ueda,
Tetrahedron Lett., **1969**, 297.
S. Otsuka, A. Nakamura, S. Ueda und K. Tani,
J. Chem. Soc., Chem.Comm., **1971**, 863.
- 78) S. Otsuka, K. Tani und T. Yamagata,
J. Chem. Soc., Dalton Trans., **1973**, 2491.
- 79) M. Englert, P. W. Jolly und G. Wilke,
Angew. Chem., **84** (1972) 120;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **11** (1972) 136.
- 80) B. L. Barnett, C. Krüger und Y.-H. Tsay,
Angew. Chem., **84** (1972) 121;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **11** (1972) 137.
- 81) M. Englert,
Dissertation, Ruhr-Universität Bochum 1971
- 82) E. J. Moriconi und J. F. Kelly,
J. Org. Chem., **33** (1968) 3036.
- 83) F. L. Bowden und R. Giles,
Coord. Chem. Rev., **20** (1976) 81.
- 84) H. Hoberg und A. Herrera,
Angew. Chem., **92** (1980) 951;
Angew. Chem. Int. Ed. Engl., **19** (1980) 927.
- 85) P. Binger, M. J. Doyle, C. Krüger und Y.-H. Tsay,
Z. Naturforsch., **34b** (1979) 1289.
- 86) G. D. Annis, E. M. Hebblethwaite, S. T. Hodgson,
D. M. Hollinshead und S. V. Ley,
J. Chem. Soc., Perkin Trans. I, **1983**, 2851.
- 87) S. Kano, T. Ebata, K. Funaki und S. Shibuya,
J. Org. Chem., **44** (1979) 3946.
- 88) C. A. Tollman,
in: M. Tsutsui, Y. Ishii und H. Yaoseng (Ed.), "Fundamental
Research in Organometallic Chemistry", van Nostrand
Reinhold Co. Inc., New York 1982, S. 483.
- 89) K. Sano, T. Yamamoto und A. Yamamoto,
Chem. Lett., **1982**, 695.
- 90) T. Yamamoto, K. Igarashi, S. Komiya und A. Yamamoto,
J. Am. Chem. Soc., **102** (1980) 7448.
- 91) J. Falbe und F. Korte,
Chem. Ber., **95** (1962) 2680.

- 92) G. Wilke und G. Herrmann,
Angew. Chem., **74** (1962) 693.
- 93) Autorenkollektiv,
Organikum, 15. Aufl., VEB Deutscher Verlag der
Wissenschaften, Berlin 1976, S. 786.
- 94) L. A. Bigelow und H. Eatough,
in: "Organic Synthesis", Coll. Vol. I, 2. Aufl., S. 80,
John Wiley & Sons Inc., New York 1941.
- 95) H. Feuer und R. M. McMillan,
J. Org. Chem., **44** (1979) 3410.
- 96) R. Tiollais,
Bull. Soc. Chim. Fr., **1947**, 708.

K. N. Campbell, A. H. Sommers und B. K. Campbell,
J. Am. Chem. Soc., **66** (1944) 82.
- 97) D. G. Norton, V. E. Haury, F. C. Davis, L. J. Mitchell und
S. A. Ballard,
J. Org. Chem., **19** (1954) 1054.
- 98) O. Doebner und W. v. Miller,
Chem. Ber., **16** (1883) 1664.
- 99) C. Moureu,
Ann. Chim. Phys., Ser. 7, **2** (1894) 140, 180.
- 100) B. Bogdanović, M. Kröner und G. Wilke,
Ann. Chem., **699** (1966) 1.
- 101) Sadtler Standard Infrared Grating Spectra 44641;
Sadtler Standard NMR Spectra 16446.
- 102) M. A. Mailke,
Bull. Soc. Chim. Fr., Ser. 4, **25** (1919) 321.
- 103) R. E. Masters und W. J. Rost,
J. Pharm. Sci., **61** (1972) 125.
- 104) A. E. Dixon,
J. Chem. Soc., **67** (1895) 563.
- 105) D. Sarantakis, T. K. Watts und B. Weinstein,
Tetrahedron, **27** (1971) 2573.
- 106) H. Stobbe,
Liebigs Ann. Chem., **308** (1899) 114.
- 107) R. F. Rekker, A. C. Faber, D. H. E. Tom,
H. Verleur und W. Th. Nauta,
Rec. Trav. Chim., **70** (1951) 113.
- 108) P. Ruggli und H. Dahn,
Helv. Chim. Acta, **27** (1944) 1116.

- 109) D. Ben-Ishai und E. Katchalski,
J. Org. Chem., **16** (1951) 1025.
- 110) Sadtler Standard Infrared Grating Spectra 37599.
Sadtler Standard NMR Spectra 8481.
- 111) Sadtler Standard Infrared Grating Spectra 25156.
- 112) W. Autenrich und C. Pretzell,
Chem. Ber., **36** (1907) 1262.
- 113) W. H. Perkin,
J. Chem. Soc., **69** (1896) 1457.
- 114) E. Blaise und P. Bagard,
Ann. Chim. (Paris), Ser. 8, **11** (1903) 111.
- 115) E. E. Blaise und A. Luttringer,
Bull. Soc. Chim. Fr., Ser. 3, **33** (1905) 760.
- 116) J. Bishop Tingle und F. C. Blanck,
J. Am. Chem. Soc., **30** (1908) 1395, 1408.
- 117) A. Laurent und C. Gerhardt,
Liebigs Ann. Chem., **68** (1848) 15, 27.



L E B E N S L A U F

Name	Klaus Sümmerrmann
Geburtsdatum	1.11.1953
Geburtsort	Unna
Eltern	Friedrich-Karl Sümmerrmann, Landwirt, und Elsbeth Sümmerrmann geb. Hüggenberg
Familienstand	ledig

Ausbildung

1960 - 1964	Heinrich von-Steinen-Volksschule in Frömern
1964 - 1973	Pestalozzi-Gymnasium in Unna
Mai 1973	Reifeprüfung
Juli 1973 - Sept. 1974	Wehrdienst
WS 1974/75	Beginn des Chemiestudiums an der Rheinischen Friedrich-Wilhelms-Universität Bonn
Dez. 1977	Diplom-Chemiker-Vorprüfung
Aug. 1978 - Juni 1979	Studium an der University of Southern California, Los Angeles
Nov. 1981	Mündliche Diplom-Chemiker-Hauptprüfung
Jan. 1982 - Okt. 1982	Diplom-Arbeit unter Leitung von Prof. Dr. H. Hoberg am Max-Planck-Institut für Kohlenforschung in Mülheim a.d. Ruhr
Okt. 1982	Beginn der Dissertation
Feb. 1983	Wechsel zur Ruhr-Universität Bochum

